d'aix. Marseille

N° d'ordre A.O. 11021

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE DROIT,
D'ECONOMIE ET DES SCIENCES
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
de Saint Jérôme

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Gilles G. GOUJON

ETAT DE SURFACE DE LA CALCITE EN SOLUTION AQUEUSE. VALEUR DE L'ENERGIE INTERFACIALE. INFLUENCE D'ADDITIFS.

Soutenue le 25 Février 1975 devant la Commission d'Examen

MM. CABANE J.
CASÉS J.M.
FRIPIAT J.J.
KERN R.
LAFFITTE M.
MUTAFTSCHIEV B.

N° d'ordre A.O. 11021

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE DROIT,
D'ECONOMIE ET DES SCIENCES
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
de Saint Jérôme

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Gilles G. GOUJON

ETAT DE SURFACE DE LA CALCITE EN SOLUTION AQUEUSE. VALEUR DE L'ENERGIE INTERFACIALE. INFLUENCE D'ADDITIFS.

Soutenue le 25 Février 1975 devant la Commission d'Examen

MM. CABANE J.
CASES J.M.
FRIPIAT J.J.
KERN R.
LAFFITTE M.
MUTAFTSCHIEV B.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES
AIX-MARSEILLE III

Président : C. DEBBASCH

Vice-Présidents : M. DUSSARDIER
J. METZGER

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT JEROME

PROFESSEURS

MM.	P.	ROUARD	Physique Générale
	A.	GUILLEMONAT	Chimie Industrielle
	J.	METZGER	Chimie
	P.	BOUSQUET	Physique
	P.	PESTEIL	Physique
	M.	DUSSARDIER	Physiologie Animale
	P.	QUEZEL	Botanique
	F.	TESSIER	Géologie Générale
	M.	BERTRAND	Chimie
	J.	TROMPETTE	Physique
	R.	COULON	Physique
	R.	NEGRE	Biologie Végétale
	R.	KERN	Minéralogie
	L.	SIDERIADES	Physique
	J.M.	SURZUR	Chimie Organique
	H.	CHANTREL	Physique de l'Espace
	J.	SOUGY	Géologie
	J.	CHOUTEAU	Physiologie Animale
	R.	PHILIP	Physique
	L.	CAPELLA	Minéralogie
	P.	BILLARD	Mathématiques
	J.C.	TRAYNARD	Chimie Industrielle
	A.	PONS	Botanique
	J.P.	DAVID	Physique
	J.C.	MAIRE	Chimie

R.	PETIT	Physique
G.	RASIGNI	Physique
B.	WAEGELL	Chimie

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie Marine
Melle	S. GUEIRARD	Pétrographie
MM.	J. CABANE	Chimie
	R. GARRON	Physique Expérimentale
	M. GILLET	Physique
	C. ROMAN	Physiologie Animale
	S. MARTINUZZI	Physique
	J. GIUDICELLI	Biologie Animale
	P. NEVILLE	Biologie Végétale
	G. PEIFFER	Chimie - I.U.T.
	J.L. CHEVALLIER	Chimie - I.U.T.
	R. BEDOS	Physique - I.U.T.
	J. VALLIER	Physique - I.U.T.

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	H. PATIN	Chimie
	L. VICENTE	Biologie Animale
	G. NOAT	Physiologie Végétale
	F. BIQUARD	Physique - I.U.T.

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Mécanismes de la Croissance Cristalline de l'Université d'Aix-Marseille III, associé au C.N.R.S.

C'est avec un grand plaisir que j'exprime ma gratitude à Monsieur MUTAFTSCHIEV, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour les encouragements, l'aide et les critiques qu'il a bien voulu me prodiguer au cours de mes recherches et qui m'ont permis de mener ce travail à bien.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur KERN de m'avoir permis de réaliser ce travail dans son Laboratoire ainsi que pour les critiques qu'il a bien voulu porter sur ce travail.

J'ai pu mener à terme une phase importante de mes recherches au Centre de Microcalorimétrie et de Thermochimie de l'Université d'Aix-Marseille grâce à la compréhension et aux moyens fournis par Monsieur le Professeur LAFFITTE, Directeur de l'Institut. Je tiens à lui exprimer ici le témoignage de ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur FRIPIAT, Directeur du Centre de Recherches sur les solides à organisation cristalline imparfaite d'Orléans et Monsieur le Professeur CABANE ont bien voulu juger ce travail. Je les en remercie vivement.

Une partie expérimentale de ce travail a été réalisée au Centre de Recherches sur la Valorisation des Minerais de l'E.N.S.G. de Nancy, en collaboration avec Monsieur CASES, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui m'a fait bénéficier de son expérience et qui a bien voulu s'intéresser à l'ensemble de ce travail. Je l'en remercie vivement.

Je tiens à remercier Monsieur ROUQUEROL, Chargé de Recherches au C.N.R.S., toujours disponible et avec qui les discussions ont toujours été agréables et fructueuses.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements Monsieur DELON, Chargé de Recherches au C.N.R.S., qui a réalisé la mesure des surfaces spécifiques des poudres.

Je tiens à remercier également tout le personnel technique du Laboratoire pour la précieuse collaboration qu'il m'a apportée.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide financière du Commissariat à l'Energie Atomique. Je l'en remercie vivement.

A mes Parents,
A ma famille,
A mes amis.

"Croire, c'est croire qu'on croit

Mais croire qu'on croit, c'est ne pas croire".

J.P. Sartre

S O M M A I R E

Pages

CHAPITRE I : INTRODUCTION 1

CHAPITRE II : OBTENTION DE CRISTAUX DE CALCITE

II.1. Différentes formes du carbonate de calcium 5
II.1.1. Variétés 5
II.1.2. Propriétés physiques 5
II.1.3. Caractérisation 8
II.1.3.1. Méthodes chimiques 8
II.1.3.2. Méthodes physiques 8
II.1.3.2.1. Méthodes optiques 8
II.1.3.2.2. Méthode par diffraction aux rayons X 8
II.1.3.2.3. Méthode par absorption infra-rouge 9
II.1.3.2.4. Méthode par analyse thermique 9

II.2. Obtention de cristaux de calcite 9
II.2.1. Méthodes physiques 9
II.2.2. Méthodes chimiques 10
II.2.2.1. Réaction de double décomposition . . . 10
II.2.2.1.1. Par diffusion d'une phase vapeur dans une phase liquide 10
II.2.2.1.2. Par mélange de deux solutions 11
II.2.2.2. Variation de la pression partielle d'anhydride carbonique dans la phase gazeuse au contact d'une solution de carbonate de calcium 13

II.3. Fabrication de monocristaux de calcite d'après la méthode de GRUZENSKI 14
II.3.1. Fabrication des cristaux broyés 14
II.3.1.1. Fabrication de gros cristaux 14
II.3.1.1.1. Matériaux - Matériel . . . 15
II.3.1.1.2. Cristaux de calcite . . . 16
II.3.1.2. Broyage 16

II.3.2. Fabrication des cristaux non broyés 19
II.3.2.1. Matériaux - Matériel 19
II.3.2.2. Cristaux de calcite 20
II.3.3. Caractérisation des cristaux 21

II.4. Comportement des faces de croissance avec la température 24
II.4.1. Etude par réplique platine - carbone 24
II.4.1.1. Principe 24
II.4.1.2. Réalisation 24
II.4.1.3. Résultats 24
II.4.2. Etude par décoration à l'or 25
II.4.2.1. Principe 25
II.4.2.2. Réalisation 25
II.4.2.3. Résultats 28
II.4.3. Conclusion 32

CHAPITRE III : DETERMINATION DE L'ENERGIE INTERFACIALE CALCITE-EAU

III.1. Rappels de thermodynamique 33

III.2. Détermination de l'énergie interfaciale calcite-eau . . 35
III.2.1. Détermination de l'énergie de surface σ_{S° de la calcite 37
III.2.1.1. Calcul de l'énergie de surface σ_{S° . 37
III.2.1.2. Mesure de l'énergie de surface σ_{S° . 37
III.2.1.3. Conclusion et application au cas des petits cristaux 39
III.2.2. Mesure de l'angle de contact 40
III.2.2.1. Définition précise de l'angle de contact 40
III.2.2.2. Mesure de l'angle de contact . . . 40
III.2.3. Détermination de l'énergie d'adhésion par immersion directe 41
III.2.3.1. Variation de l'énergie libre due à l'introduction de la vapeur dans l'ampoule 42
III.2.3.2. Variation de l'énergie libre due à l'entrée du liquide dans l'ampoule 43
III.2.3.3. Variation de l'énergie libre due au processus propre de l'immersion . . . 44

III.4. Détermination de l'énergie d'adhésion par immersion par étapes 46
III.2.4.1. Variation de l'énergie libre due à l'introduction de la vapeur dans l'ampoule 47
III.2.4.2. Variation de l'énergie libre due à l'adsorption de la vapeur sur le solide 47
III.2.4.3. Variation de l'énergie libre due à la disparition de la vapeur de l'ampoule 52
III.2.4.4. Variation de l'énergie libre due à l'immersion du solide recouvert d'une couche adsorbée . 52
III.2.4.5. Conclusion 53

CHAPITRE IV : MESURES DES CHALEURS D'IMMERSION DE LA CALCITE DANS L'EAU

IV.1. Données bibliographiques 55
IV.1.1. Chaleur d'immersion de la calcite dans l'eau . 55
IV.1.2. Recarbonatation de la calcite décomposée . . 56

IV.2. Matériaux 57

IV.3. Appareillage 57
IV.3.1. Appareil de traitement 57
IV.3.2. Microcalorimètre 58
IV.3.2.1. Cellule d'immersion 58
IV.3.2.2. Récipient calorimétrique 59
IV.3.2.3. Thermostat 60

IV.4. Mesure des chaleurs d'immersion 61
IV.4.1. Effet thermique mesuré dans l'expérience d'immersion 61
IV.4.2. Mesure calorimétrique 61
IV.4.3. Etalonnage 63
IV.4.4. Détermination des termes correctifs 63
IV.4.5. Choix d'une sensibilité 64

IV.5. Résultats expérimentaux 65
IV.5.1. Cas des cristaux broyés 66
IV.5.1.1. Chaleur d'immersion de la calcite . . 66
IV.5.1.2. Influence de la température et du temps de dégazage 68
IV.5.1.3. Influence d'un traitement à l'anhydride carbonique humide 68
IV.5.1.4. Influence d'un traitement à l'anhydride carbonique sec 70

IV.5.1.5. Influence de la température de dégazage dans le cas de la calcite prétraitée . . . 71
IV.5.1.6. Chaleur d'immersion de la calcite traitée thermiquement, puis à l'anhydride carbonique, et dégazée 73
IV.5.1.7. Chaleur d'immersion de la calcite dans une solution saturée de carbonate de calcium 74
IV.5.2. Cas des cristaux non broyés 75
IV.5.2.1. Chaleur d'immersion de la calcite en fonction de la température de dégazage 75
IV.5.2.2. Influence d'un traitement fractionné à l'anhydride carbonique sur la valeur de la chaleur d'immersion 77
IV.6. Interprétation 77
IV.6.1. Cas des cristaux broyés 77
IV.6.1.1. Calcul de la contribution, sur la chaleur d'immersion, de la chaleur de réaction d'une monocouche d'oxyde sur l'eau 78
IV.6.1.2. Calcul de l'effet thermique dû à une dissolution d'anhydride carbonique dans l'eau 80
IV.6.2. Cas des cristaux non broyés 82
IV.7. Conclusion 82

CHAPITRE V : MESURES DU p_H DES SOLUTIONS SATUREES DE CALCITE

V.1. Données bibliographiques 85
V.1.1. Calcul du p_H d'une solution saturée de calcite . . 85
V.1.2. Mesure du p_H d'une solution saturée de calcite . . 86
V.2. Matériaux 87
V.3. Appareillage 87
V.3.1. Appareil de traitement 87
V.3.2. Cellule de mesure 88
V.4. Mesure du p_H 89
V.4.1. Technique de la mesure 89
V.4.2. Etalonnage 90

V.5. Résultats expérimentaux 91
V.5.1. Cas des cristaux broyés 91
V.5.1.1. p_H de solutions saturées de cristaux broyés et dégazés à différentes températures . . . 91
V.5.1.2. p_H de solutions saturées de cristaux broyés, traités à l'anhydride carbonique, puis dégazés à différentes températures 91
V.5.2. Cas des cristaux non broyés 93
V.5.2.1. p_H de solutions saturées de cristaux non broyés et dégazés à différentes températures . . 93
V.5.2.2. p_H de solutions saturées de cristaux non broyés, traités à l'anhydride carbonique, puis dégazés à différentes températures 94

V.6. Interprétation 95
V.6.1. Cas des cristaux broyés 95
V.6.1.1. Calcul approché du p_H d'une solution saturée de calcite superficiellement hydrolysée . . 95
V.6.1.2. p_H d'une solution saturée de calcite . . 96
V.6.1.3. p_H d'une solution saturée de calcite partiellement hydrolysée en surface 98
V.6.2. Cas des cristaux non broyés 101

V.7. Conclusion 103

CHAPITRE VI : ANALYSE THERMIQUE ET SPECTROMETRIE DE MASSE

VI.1. Position du problème 105

VI.2. Matériaux 106

VI.3. Appareillage 106
VI.3.1. Appareil de traitement 106
VI.3.2. Appareil d'analyse thermique à vitesse de décomposition constante 107
VI.3.2.1. Principe 107
VI.3.2.2. Description 109
VI.3.3. Spectromètre de masse 110
VI.3.3.1. Chambre d'ionisation 110
VI.3.3.2. Chambre de filtrage 111
VI.3.3.3. Tube multiplicateur d'électrons . . . 111
VI.3.3.4. Pompe ionique 111

VI.4. Analyses 112
VI.4.1. Grandeurs mesurées 112
VI.4.2. Technique opératoire 112
VI.4.3. Limitation du spectromètre de masse 113
VI.4.4. Etalonnage 113

VI.5. Résultats expérimentaux 115
VI.5.1. Cas des cristaux broyés 118
VI.5.1.1. Cristaux broyés et dégazés 118
VI.5.1.2. Cristaux broyés, traités à l'anhydride carbonique et dégazés 121
VI.5.2. Cas des cristaux non broyés 121
VI.5.2.1. Cristaux non broyés et dégazés 123
VI.5.2.2. Cristaux non broyés, traités à l'anhydride carbonique et dégazés 124

VI.6. Interprétation 126
VI.6.1. Cas des cristaux broyés 126
VI.6.2. Cas des cristaux non broyés 128

VI.7. Conclusion 129

VI.8. Conclusion générale 129

CHAPITRE VII : ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE DE MOLECULES DE CHLORHYDRATE D'ALKYLAMINE SUR LA CALCITE

VII.1. Généralités 131

VII.2. Matériaux 132

VII.3. Appareillage 133
VII.3.1. Cellules d'adsorption 133
VII.3.2. Ultracentrifugeuse 133
VII.3.3. Chromatographe en phase vapeur 134
VII.3.3.1. Principe 134
VII.3.3.2. Description 134

VII.4. Tracé des isothermes d'adsorption 136
VII.4.1. Détermination du degré de recouvrement 136
VII.4.1.1. Définition et principe 136
VII.4.1.2. Calcul du degré de recouvrement . . 137

VII.4.2. Mesure de la concentration d'équilibre 137
VII.4.2.1. Transformation des échantillons . . . 137
VII.4.2.1.1. Principe 137
VII.4.2.1.2. Mode opératoire 138
VII.4.2.2. Analyse quantitative 138
VII.4.2.3. Etalonnage 139
VII.4.2.4. Précision de la méthode 141

VII.5. Résultats expérimentaux 142
VII.5.1. Cinétique de l'adsorption 142
VII.5.2. Isothermes d'adsorption 142
VII.5.2.1. Cas de la calcite broyée 142
VII.5.2.2. Cas de la calcite non broyée 145

VII.6. Interprétation thermodynamique de l'adsorption 145
VII.6.1. Adsorption sur une surface énergétiquement homogène 146
VII.6.1.1. Définition 146
VII.6.1.2. Isotherme de FRUMKIN-FOWLER 147
VII.6.1.2.1. Expression de l'isotherme de FRUMKIN-FOWLER . . . 147
VII.6.1.2.2. Domaine d'application de l'isotherme de FRUMKIN-FOWLER 150
VII.6.1.3. Adsorption en multicouches. Isothermes à marches 151
VII.6.1.4. Evaluation des énergies de liaisons latérales dans la couche d'adsorption . 152
VII.6.2. Adsorption sur une surface énergétiquement hétérogène 154
VII.6.2.1. Définition 154
VII.6.2.2. Isotherme dans l'approximation 0-1 de la condensation 154
VII.6.2.3. Ordre de remplissage des différents domaines 155
VII.6.3. Interprétation des isothermes expérimentales . . 155
VII.6.3.1. Condensation tridimensionnelle . . . 155
VII.6.3.2. Marches 156
VII.6.3.2.1. Cas des cristaux broyés . 156
VII.6.3.2.2. Cas des cristaux non broyés 157
VII.6.3.3. Décalage des isothermes 159
VII.6.4. Influence du broyage sur la distribution énergétique des sites. Etude des fonctions de distribution . 161

VII.6.4.1. Définition de la fonction de distribution 161
VII.6.4.2. Tracé des isothermes en fonction de la sursaturation 161
VII.6.4.3. Tracé des fonctions de distribution . 161
VII.6.4.4. Discussion 164

VII.7. Calcul de l'abaissement de l'énergie interfaciale consécutif à l'adsorption 164
VII.7.1. Calcul de l'énergie de surface 165
VII.7.2. Calcul de l'abaissement de l'énergie interfaciale 168
VII.7.3. Application à l'adsorption du chlorure de n dodécylamine sur la calcite 171

VII.8. Conclusion 171

CHAPITRE VIII : CONCLUSIONS GENERALES

Directions futures de recherches 181
Bibliographie 183
Liste des figures et clichés 187

CHAPITRE I

INTRODUCTION

La formation de dépôts de sels qui se fixent sur les surfaces d'échange de chaleur et augmentent la résistance thermique constitue l'une des principales difficultés rencontrées dans les procédés classiques de dessalement d'eau de mer par distillation. L'eau de mer contient, en effet, essentiellement trois sels, le chlorure de sodium mis à part : le sulfate de calcium, le carbonate de calcium et l'hydroxyde de magnésium qui précipitent quand la température s'élève parce que, pour le premier de ces sels, la solubilité est une fonction décroissante de la température et que, pour les deux autres, le départ d'anhydride carbonique de la saumure donne des ions carbonate et hydroxyde, suivant les réactions :

$$2\ HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{--} + \uparrow CO_2 + H_2O$$

$$CO_3^{--} + H_2O \longrightarrow \uparrow CO_2 + 2\ OH^-$$

qui réagissent avec les ions calcium et magnésium.

Par ailleurs, il est bien connu que le phénomène de cristallisation est accentué au contact des parois chauffantes, la présence du métal favorisant une nucléation hétérogène.

Pour que les cristaux qui forment le tartre apparaissent et se développent, il faut que soient réalisées des conditions thermodynamiques de sursaturation et des conditions cinétiques. C'est sur la suppression de l'une ou plusieurs de ces conditions que reposent les méthodes de prévention de l'entartrage.

Ainsi, parmi les méthodes consistant à éviter la sursaturation, on peut citer les techniques s'appuyant sur :

- la recherche de l'utilisation optimale des domaines de solubilité des différents sels,

- l'adoucissement sur résines échangeuses d'ions qui permet d'éliminer les ions calcium,

- l'acidification qui consiste à éliminer les ions carbonate,

- l'établissement d'une certaine pression d'anhydride carbonique, aux points critiques d'une installation, qui transforme les ions carbonate en ions bicarbonate,

- l'élimination des sels de calcium et de magnésium par précipitations, à l'aide d'agents catalyseurs employés en quantité stoechiométrique, suivies de purges.

Parmi les méthodes mettant en jeu les facteurs cinétiques de dépôts, on peut distinguer :

- la prévention par ensemencement qui consiste à favoriser une nucléation homogène,

- la prévention par action d'inhibiteurs dont l'emploi relève davantage de considérations empiriques que d'études fondamentales.

Or, l'influence de l'adsorption d'inhibiteurs peut se faire sentir soit lors de l'apparition des premiers germes, c'est-à-dire lors de la nucléation, soit lors de la croissance proprement dite.

Lors de la nucléation, l'adsorption intervient dans l'expression de la fréquence de germination J [1]

- dans un terme préexponentiel, par l'intermédiaire du degré de recouvrement dont J est une fonction décroissante,

- dans un terme exponentiel, par l'intermédiaire de l'abaissement de l'énergie interfaciale (ou de l'abaissement du travail de germination) dont J est une fonction croissante.

Pour une faible adsorption (degré de recouvrement très inférieur à 1), le terme préexponentiel est une constante et l'influence de l'adsorption se traduit par la diminution du travail de formation des germes dans les exposants et, par conséquent, par un accroissement de la fréquence de germination par rapport à celle en milieu pur.

Pour une forte adsorption (degré de recouvrement voisin de 1), le terme préexponentiel devient prépondérant et l'influence de l'adsorption se traduit par un abaissement de la fréquence de germination qui devient égale, puis inférieure, à celle en milieu pur.

L'adsorption intervient également lors de la croissance des cristaux :

- si la croissance se fait sans franchissement d'une barrière énergétique (cas d'une croissance par spirale), l'adsorption, bloquant les sites de croissance, a un effet inhibiteur ;

- si la croissance nécessite le dépassement d'une barrière énergétique, l'adsorption, abaissant cette barrière, a un effet catalyseur ; mais sur les germes déjà formés, elle a, comme précédemment, un effet inhibiteur.

Or, à notre connaissance, jamais des études de nucléation et de croissance n'ont été reliées à des études de surfaces. Il semble bien que des questions très importantes dans ce genre de phénomènes n'ont presque pas été abordées jusqu'à présent, à savoir : quel est l'état de la surface d'un cristal de calcite au contact d'une solution aqueuse ? Comment change-t-il lors de l'introduction dans la solution d'adsorptifs ? Quel est l'effet de ce changement sur l'énergie interfaciale calcite - solution ?

Pour tenter de répondre à ces questions, nous nous proposons, après une étude bibliographique des facteurs influençant l'apparition des différentes formes allotropiques du carbonate de calcium et, notamment, de la calcite à laquelle nous nous intéressons plus particulièrement, de synthétiser de tels cristaux de calcite et d'étudier leur état de surface au contact du vide, en microscopie électronique (Chap. II). Après un exposé et une discussion des méthodes de détermination de l'énergie interfaciale de la calcite au contact de sa solution saturée (Chap. III), nous nous proposons de mesurer l'énergie d'adhésion de la calcite et de l'eau par calorimétrie (Chap. IV). Cette technique révèle que l'état de surface de certains types de cristaux utilisés (cristaux broyés) n'est pas caractéristique de la calcite pure, ceci différemment d'autres types de cristaux (cristaux non broyés). Ceci peut paraître surprenant et demande vérification : les propriétés de surface des différents types de cristaux utilisés sont ainsi cernées par une étude du p_H de leur solution saturée (Chap. V) et par une étude de la composition de leur pression de vapeur, à l'aide d'une analyse thermique des cristaux combinée à une spectrométrie de masse (Chap. VI). Enfin, nous étudions l'influence de l'état de surface de la calcite sur l'adsorption de molécules polaires organiques (chlorure de n dodécylamine) et inversement l'effet de l'introduction de ce type d'adsorptif sur l'état de surface de la calcite considérée, par le tracé des isothermes d'adsorption (Chap. VII). Nous discutons de la possibilité de calculer l'abaissement de l'énergie interfaciale à partir du tracé des isothermes.

CHAPITRE II

OBTENTION DE CRISTAUX DE CALCITE

II.1. DIFFERENTES FORMES DU CARBONATE DE CALCIUM

II.1.1. VARIETES

Le carbonate de calcium apparaît dans la nature essentiellement sous trois formes, citées dans l'ordre de stabilité décroissante et de solubilité croissante : la calcite, l'aragonite et la vatérite. La question de l'apparition naturelle de l'aragonite et de la vatérite a reçu une attention considérable puisque la précipitation d'une de ces formes a lieu à partir d'une solution déjà sursaturée par rapport à la calcite. L'abondance relative des trois polymorphes (grande pour la calcite, plus rare pour l'aragonite et très rare pour la vatérite) ne fait que refléter les différences de base de leurs propriétés thermodynamiques.

Nous allons examiner rapidement les propriétés physiques destrois variétés de carbonate de calcium anhydre.

II.1.2. PROPRIETES PHYSIQUES

- Système cristallographique

Les trois variétés cristallisent dans des systèmes différents, rhomboédrique pour la calcite(Fig. II.1), orthorhombique pour l'aragonite et hexagonal pour la vatérite.

Les constantes du réseau sont les suivantes [2] :

Calcite	a = 6,361 Å	α = 46°6		
Aragonite	a = 4,959 Å	b = 7,968 Å	et	c = 5,741 Å
Vatérite	a = 4,13 Å	b = 8,48 Å		

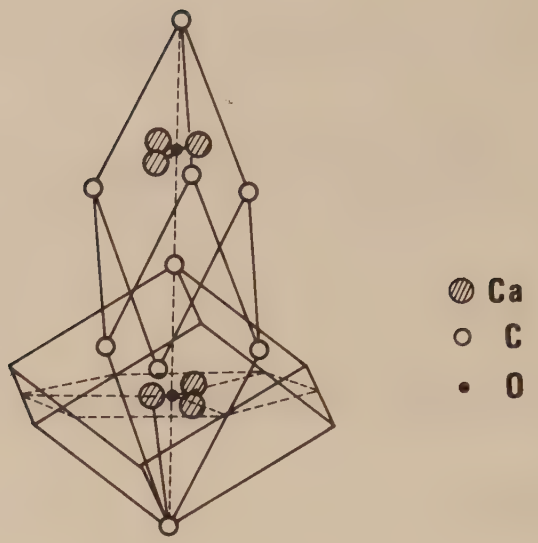


Fig. II.1 Structure de la calcite
Maille élémentaire verticale. Rhomboèdre de clivage horizontal

Dans le cas de la calcite, qui nous intéresse de plus près, la structure peut également être décrite par rapport au rhomboèdre de clivage avec les paramètres :

$a' = 6{,}42\ \mathring{A}$ $\qquad \alpha' = 101°9$

On y trouve des atomes de calcium aux sommets du rhomboèdre ainsi qu'aux milieux des faces (Fig. II.2). Au milieu de chaque arête est situé un atome de carbone, centre d'un triangle équilatéral dont les sommets sont occupés par les trois atomes d'oxygène ; tous les groupes CO_3^{--} sont disposés perpendiculairement à l'axe c.

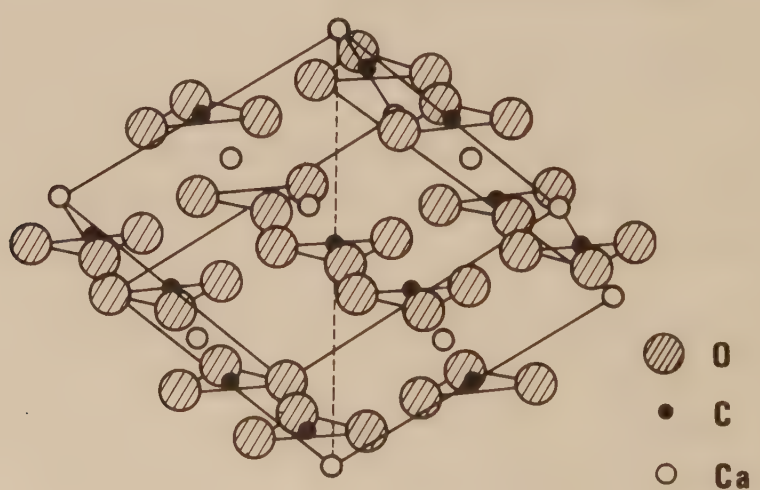


Fig. II.2 : Structure de la calcite
Rhomboèdre de clivage

Nous pouvons tout de suite calculer l'aire développée sur une face de clivage par une molécule de calcite, car nous aurons à nous en servir. L'aire du motif élémentaire, qui contient deux molécules de $CaCO_3$, s'exprime par :

$$= a'^2 \sin\alpha'$$

d'où, en remplaçant a' et α' par leur valeur, on obtient pour l'aire d'une molécule de calcite : 20,2 $\mathring{A}^2$.

- Densité à 25°C [2]

  Calcite d = 2,713

  Aragonite d = 2,94

  Vatérite d = 2,54

- Dureté dans l'échelle de Mohs [4]

  Calcite H = 3

  Aragonite H = 4

- Stabilité

Les travaux de JAMIESON [5] et CLARK [6] d'une part, et de MAC DONALD [7] d'autre part, montrent que l'aragonite est instable aux pressions inférieures ou égales à la pression atmosphérique, et ceci quelle que soit la température. Il en va de même de la vatérite. Il en ressort que la formation de ces corps est une synthèse métastable aux pressions considérées et que ces derniers auront tendance à évoluer vers la calcite, seule forme stable.

- Solubilité dans l'eau à 25°C

JOHNSTON insiste sur les difficultés de définir la solubilité du carbonate de calcium par suite d'échange possible d'anhydride carbonique entre la solution et l'atmosphère [7]. Néanmoins, elle semble très proche des valeurs données par KENDALL [8].

Calcite : 14,3 mg/l

Aragonite : 15,3 mg/l

Quant à la solubilité de la vatérite, elle est sans doute supérieure, vu la plus faible stabilité de ce corps.

- Enthalpie standard de formation [9]

  Calcite ΔH°_{298} = - 288,45 kcal/mole

  Aragonite ΔH°_{298} = - 288,49 kcal/mole

- Energie libre standard de formation [9]

Calcite ΔG°_{298} = - 269,78 kcal/mole

Aragonite ΔG°_{298} = - 269,54 kcal/mole

II.1.3. CARACTERISATION

Les méthodes de caractérisation sont de deux types :

les méthodes chimiques

les méthodes physiques.

II.1.3.1. Méthodes chimiques

Elles sont basées sur la petite différence de solubilité de l'aragonite et de la calcite et donc sur l'alcalinité de leur solution. On obtient ainsi un certain nombre de "tests" de l'aragonite que l'on peut identifier et distinguer de la calcite. THUGUTT montre que l'aragonite trempée dans une solution de nitrate d'argent, puis dans une solution de chromate de potassium, se colore en rouge vif alors qu'il n'y a pas de réaction avec la calcite, et que, par ailleurs, l'aragonite est seule colorée en rose par une solution de rouge de congo [10]. FRIEDMAN donne une synthèse de toutes les méthodes colorimétriques [11]. La spécificité de ces tests est cependant sujette à caution et, en tout état de cause, seules les méthodes physiques permettent une identification sûre, en particulier dans un mélange.

II.1.3.2. Méthodes physiques

Elles sont basées sur le fait que les trois variétés allotropiques du carbonate de calcium anhydre cristallisent dans des systèmes différents. POBEGUIN les résume parfaitement [12].

II.1.3.2.1. Méthodes optiques

Elles permettent une bonne identification, si le matériau est bien cristallisé, par microscopie optique ou électronique.

II.1.3.2.2. Méthode par diffraction aux rayons X

Les diagrammes de poudres des trois variétés de carbonate de calcium sont vraiment spécifiques si bien que l'analyse par rayons X s'impose comme

une méthode analytique quantitative. CURL pense qu'une source d'erreur peut apparaître dans la préparation de l'échantillon lors du broyage susceptible de transformer la calcite en aragonite [13]. En fait, DANDURAND montre que si, effectivement, les pics de la calcite diminuent d'intensité dès le début du broyage et s'estompent progressivement, les raies de l'aragonite n'apparaissent pas avant un temps de broyage voisin de 48 heures [14].

II.1.3.2.3. Méthode par absorption infrarouge

LOUISFERT et POBEGUIN montrent que les spectres d'absorption infrarouges, entre 8 et 15 µ, des carbonates de calcium anhydres présentent des différences suffisantes pour pouvoir être utilisés dans des buts analytiques et notamment dans le cas de mélange de produits naturels ou synthétiques [15].

II.1.3.2.4. Méthode par analyse thermique

Ce peut être un moyen d'identification, mais il est certainement moins précis que les précédents. DANDURAND utilise simultanément l'analyse thermique différentielle et les diagrammes de rayons X [14]. Par cette méthode et quel que soit le type d'analyse thermique employé, il faut connaître les diagrammes des carbonates purs. Ainsi DE KEYSER et DEGUELDRE mettent en évidence, par l'analyse thermique différentielle, les transformations de l'aragonite en calcite par l'apparition d'un pic vers 400°C correspondant à une réaction endothermique et de la vatérite en calcite par l'apparition d'un pic vers 350°C correspondant également à une réaction endothermique [3].

II.2. OBTENTION DE CRISTAUX DE CALCITE

Suivant les buts poursuivis, les techniques peuvent être tout à fait différentes. On peut distinguer les méthodes physiques des méthodes chimiques.

II.2.1. METHODES PHYSIQUES

Elles sont utilisées pour la préparation de gros monocristaux destinés à l'étude de défauts, par exemple. Elles consistent en un transport de calcite d'une zone saturée vers une zone sursaturée.

- Si la calcite est en solution aqueuse, la solubilité étant faible, on opère sous pression et à température assez élevée ; il s'agit alors de synthèse hydrothermale [16].

- Si la calcite est en solution dans un fondant, la température est plus élevée, mais la pression étant voisine de la pression ordinaire, on peut utiliser une technique de tirage [17].

II.2.2. METHODES CHIMIQUES

Elles sont basées sur la réaction suivante :

$$Ca^{++} + CO_3^{--} \longrightarrow \underset{\downarrow}{CaCO_3}$$

La précipitation peut se produire par une réaction de double décomposition entre des solutions de carbonates alcalins et de sels de calcium. Une variante peut être introduite si l'on fait réagir la vapeur d'un carbonate solide avec une solution de chlorure de calcium ; elle est d'importance et nous traiterons ce cas à part.

Le carbonate de calcium se forme également par précipitation dans les solutions saturées d'anhydride carbonique par élimination partielle ou totale de ce dernier.

Dans toutes ces méthodes chimiques, la forme cristalline obtenue dépend d'un certain nombre de paramètres et tout le problème est de connaître ceux qui favorisent l'apparition de la calcite.

II.2.2.1. Réaction de double décomposition

II.2.2.1.1. Par diffusion d'une phase vapeur dans une phase liquide

Il s'agit là d'une technique de croissance en solution de monocristaix de calcite mise au point par GRUZENSKI [18]. Le principe de la méthode est une diffusion lente des ions carbonate dans une solution contenant des ions calcium. Il est en effet connu qu'une faible vitesse de précipitation favorise la formation de la variété thermodynamiquement la plus stable du carbonate de calcium, donc de la calcite, en même temps qu'elle est une condition de la bonne qualité monocristalline du composé obtenu. C'est la raison pour laquelle GRUZENSKI réalise la diffusion d'une phase vapeur, créée par la tension

de vapeur du bicarbonate d'ammonium solide à la température ambiante, vers la solution où la réaction a lieu avec le chlorure de calcium, suivant :

$$CaCl_2 + (NH_4)\,HCO_3 \longrightarrow \underline{CaCO_3}\downarrow + NH_4Cl + HCl$$

Le choix du bicarbonate d'ammonium s'explique par la forte tension de vapeur de ce corps, à l'état solide, à la température ambiante. La vapeur subit d'ailleurs une dissociation considérable et son transport a lieu principalement sous forme de gaz ammoniac (NH_3) et d'anhydride carbonique (CO_2). Enfin, pour accroître la taille des cristaux et diminuer encore la vitesse de précipitation, GRUZENSKI utilise une solution de chlorures de calcium et d'ammonium, l'action solubilisante de ce second chlorure étant bien connue et ayant été notamment mise en évidence par WARINSKY et KOUROPATWINSKA [19] et précisée par EMSCHWILLER et CHARLOT [20]. Le carbonate de calcium se dépose sous forme de rhomboèdres de calcite sur les parois du bécher contenant la solution, quelques-uns des monocristaux pouvant atteindre 3 à 4 mm d'arête. Le transport du bicarbonate vers la solution a lieu à une vitesse telle que la réaction est complète en trois semaines. Quoique les cristaux obtenus ne soient pas grands en comparaison de ceux obtenus par les méthodes physiques, leurs dimensions sont significatives en regard de ceux synthétisés par les autres méthodes chimiques et, surtout, ils sont cristallographiquement parfaitement définis. Si nous insistons sur ce procédé c'est parce que nous l'utilisons pour la fabrication de nos cristaux.

II.2.2.1.2. Par mélange de deux solutions

Une multitude d'auteurs se sont intéressés à la précipitation du carbonate de calcium par double décomposition et à la recherche des conditions physico-chimiques d'apparition de ses différentes formes cristallines. Il est difficile d'en faire une synthèse et de comparer les résultats étant donné que les produits de départ sont souvent différents et que les concentrations initiales des réactifs, elles, le sont toujours. Parmi les principaux travaux, citons ceux de DE KEYSER et de DEGUELDRE [3], de FAIVRE [21], de WRAY et DANIELS [22] et enfin de ZELLER et WRAY [23].
On peut dégager certaines grandes lignes quant à l'apparition des différentes formes.

- Effet de la température

Aux températures inférieures à 50°C, on note la formation de calcite et de vatérite. Cette dernière, étant instable, a tendance à se transformer en calcite, et ce, d'autant plus vite que la température est plus élevée. Si on laisse au précipité de carbonate de calcium le temps d'évoluer et de se déposer, on constate qu'il est formé uniquement de calcite.

Aux températures supérieures à 50°C, l'aragonite apparaît avec la calcite et en quantité croissante avec la température alors que la calcite, elle, disparaît, si bien que vers 75°C, on obtient de l'aragonite pure. Dans le cas d'obtention d'un mélange calcite-aragonite, si on ne sépare pas le précipité de la solution mère, on a une évolution vers la calcite sans toutefois que l'on aille jusqu'à la disparition totale de l'aragonite comme c'est le cas pour la vatérite dans le mélange calcite-vatérite.

- Effet du p_H

Un p_H acide favorise toujours la formation de la calcite, alors qu'un p_H basique favorise la formation de vatérite dans le domaine de température d'apparition de ces corps. Ceci est compréhensible : dans une solution acide, la solubilité du carbonate étant accrue, le précipité a le temps d'évoluer vers sa forme la plus stable. Ainsi la catalyse de la formation de la calcite par l'anhydride carbonique ainsi que son inhibition par la potasse dénoncée par BISCHOFF et FYFE est bien claire [24] et [25].

Dans le domaine de température d'apparition de l'aragonite et de la calcite, et pour une température donnée, l'abaissement du p_H de la solution diminue le pourcentage de l'aragonite sans toutefois l'annuler.

- Effet des impuretés

L'interprétation des résultats est délicate. Un grand nombre de cations de métaux bivalents influence la précipitation d'une forme cristallographique donnée. Pour qu'un cation soit efficace, il faut qu'il soit présent lors de la précipitation du carbonate de calcium autrement dit qu'il ne soit pas précipité antérieurement, comme c'est le cas du fer. Pour les cations qui précipitent en même temps que le calcium, il faut considérer deux cas :

- Le métal peut précipiter comme une impureté dans le réseau du carbonate de calcium, il favorise alors ou bien l'arrangement le plus compact, donc la formation de la calcite, si il est plus petit que le calcium (c'est le cas du manganèse) ou bien la structure plus aérée de l'aragonite, si il est plus gros que le calcium (c'est le cas du strontium, du baryum et du plomb).

- Le métal peut précipiter sous forme de carbonate et à partir du noyau formé, le carbonate de calcium croît. Dès lors, le type du réseau cristallin du carbonate métallique induit directement la variété du carbonate de calcium obtenue.

II.2.2.2. Variation de la pression partielle d'anhydride carbonique dans la phase gazeuse au contact d'une solution de carbonate de calcium

Cette méthode n'est sans doute pas une technique de fabrication de cristaux, mais elle est la reproduction, en laboratoire, du mode de formation du carbonate de calcium dans la nature. Elle est employée par KITANO [26] d'une part, ROQUES [27] et GIROU [28] d'autre part. Dans tous les cas le processus est le même : le carbonate de calcium est précipité à partir d'une solution de bicarbonate, préalablement préparée, suivant la réaction :

$$Ca^{++} + 2\ HCO_3^- \rightleftharpoons CaCO_3 + \uparrow CO_2 + H_2O$$

On peut noter sensiblement les mêmes effets que dans le paragraphe précédent sur l'apparition des différentes variétés.

- Effet de la température et de la pression de CO_2

KITANO montre que si on laisse l'anhydride carbonique s'échapper lentement de la solution, aux températures inférieures à 40°C, on obtient de la calcite ; aux températures supérieures, apparaît l'aragonite. Si on laisse l'anhydride carbonique barboter dans la solution, l'aragonite n'apparaît qu'à partir de 80°C, ce qui va bien dans le sens des observations faites par BISCHOFF et FYFE [24].

GIROU trace les domaines d'apparition des variétés allotropiques pour des solutions contenant de 100 à 500 mg/l de carbonate de calcium et des pressions de gaz carbonique variant de 3.10^{-4} à 10^{-1} atm. et ceci pour trois températures : 10°C, 30°C et 50°C. On constate les présences presque exclusives à 10°C de la calcite et à 50°C de l'aragonite.

- Effet des impuretés

KITANO met en évidence l'action du chlorure de sodium qui favorise la formation de calcite à basse température et de vatérite à haute température [26]. Mais l'effet le plus spectaculaire, obtenu par KITANO, PARK et HOOD, est dû à l'addition de chlorure de magnésium, lequel, s'il est employé en quantité suffisante (3g/l) permet d'obtenir de l'aragonite pure, et ceci quelle que soit la température [29].

II.3. FABRICATION DE MONOCRISTAUX DE CALCITE D'APRES LA METHODE DE GRUZENSKI

Pour toutes les études qui vont suivre, nous avons besoin de cristaux sous forme de poudre qui présentent une grande surface spécifique d'une part et dont les faces soient aussi planes et aussi parfaitement définies cristallographiquement que possible. Pour ce faire, nous avons deux possibilités :

- ou synthétiser de gros cristaux et les broyer. Un broyage suffisamment doux est susceptible de donner de belles faces de clivage ;
- ou synthétiser directement de petits cristaux. Dans ce cas, les faces de croissance ont des chances d'être très planes.

Dans les deux cas, nous utilisons la méthode de GRUZENSKI dont le principe a été précédemment développé (§ II.2.1.1.).

II.3.1. FABRICATION DES CRISTAUX BROYES

II.3.1.1. Fabrication de gros cristaux (Fig. II.3)

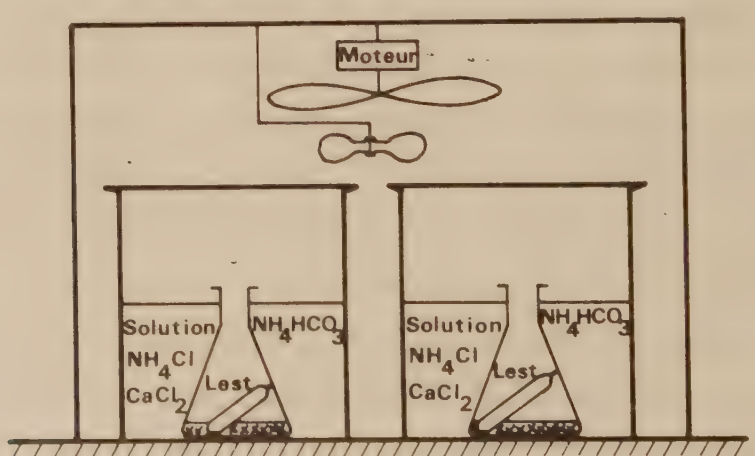


Fig. II.3 : Schéma de l'appareil de synthèse de gros cristaux de calcite suivant la méthode de GRUZENSKI

II.3.1.1.1. Matériaux, matériel

La réaction qui se fait par diffusion de la vapeur du bicarbonate d'ammonium solide sous forme de $(NH_4)_2\ CO_3$, NH_3 et CO_2 dans une solution de chlorure de calcium et de chlorure d'ammonium est très lente à température ordinaire. Aussi avons-nous choisi d'opérer à 35°C; dès lors la réaction est complète en 15 jours. Un point important pour la perfection cristalline étant la stabilité de la température lors de la réaction, nous avons réalisé une chambre thermostatée au degré près. Un brassage intérieur de l'air assure une bonne homogénéité de la température, en dépit des grandes dimensions des récipients et de la chambre (0,25 m^3).

- Produits utilisés

NH_4Cl R.P. Prolabo
$CaCl_2,\ 2\ H_2O$ R.P. Prolabo
$NH_4\ H\ CO_3$ R.P. Prolabo

- Récipients

Le bicarbonate d'ammonium est mis dans un erlenmeyer "col étroit" de 1 litre, lesté et lui-même placé dans un bécher de 10 litres, contenant les solutions et fermé par un plastique "parafilm".

- Solutions

Elles sont préparées avec une eau distillée de grande qualité dont la conductivité est inférieure à 10^{-6} ohm^{-1} cm^{-1}. Le p_H d'équilibre de cette eau distillée après un contact prolongé avec l'atmosphère est de 5,6 à 25°C.

Les concentrations utilisées sont les concentrations optimales définies par GRUZENSKI [18] :

$CaCl_2,\ 2\ H_2O$: 15 g/l
NH_4Cl : 200 g/l

Chaque bécher contient 5 litres de solution et nous utilisons simultanément quatre béchers.

II.3.1.1.2. Cristaux de calcite

Les cristaux de calcite apparaissent sur les parois du bécher, au fond du bécher et à l'interface liquide-vapeur où ils forment une véritable croûte. Suivant leurs lieux de formation, ils sont d'aspect très différents :

- Les premiers sont monocristallins. Ils ont des formes géométriques très définies et se présentent en général sous l'aspect de dodécaèdres pentagonaux (cliché 1). Les plus gros cristaux ont environ 2 mm d'arête.

- Les seconds sont toujours monocristallins, mais leurs faces sont moins bien définies et ils sont souvent sous forme d'agrégats (cliché 2).

- Les troisièmes sont polycristallins (cliché 3). Ils ne provoquent pas l'extinction d'un faisceau de lumière polarisée, ceci différemment des deux premiers (cliché 4 et 5).

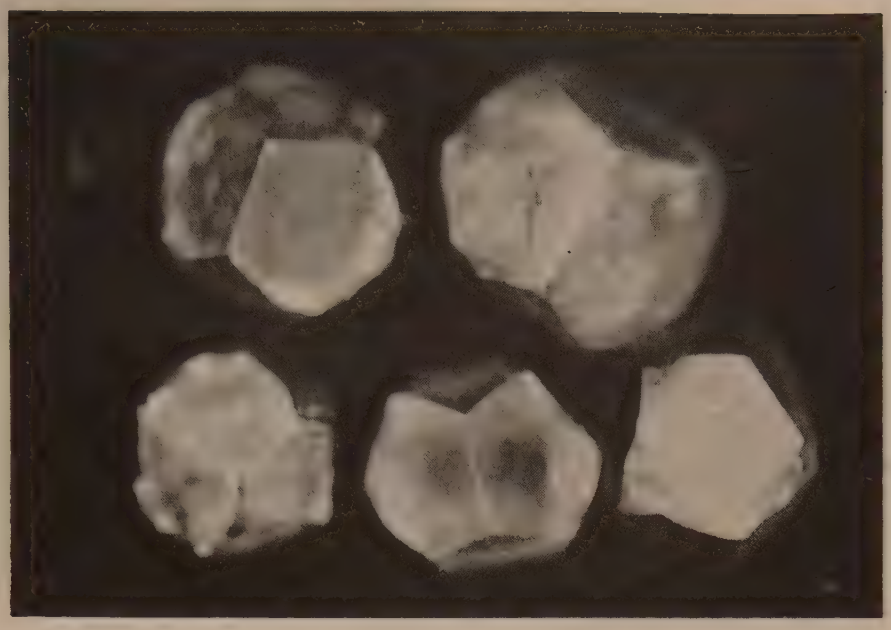
Nous éliminons ces agrégats polycristallins qui comportent vraisemblablement de nombreux capillaires et vacuoles et peuvent être une source d'erreur dans la connaissance de la surface spécifique.

II.3.1.2. Broyage

Les deux premiers types de cristaux décrits ci-dessus sont donc recueillis, lavés et séchés avant d'être soumis à un broyage rapide à sec. La poudre obtenue est passée, à sec également, dans une colonne de tamis de 100 µ, 50 µ, 31 µ, 25 µ et 20 µ. La tranche granulométrique 20-25 µ est la seule utilisée dans toutes nos mesures. Elle est caractérisée par la détermination de sa surface spécifique et par une étude en microscopie électronique.

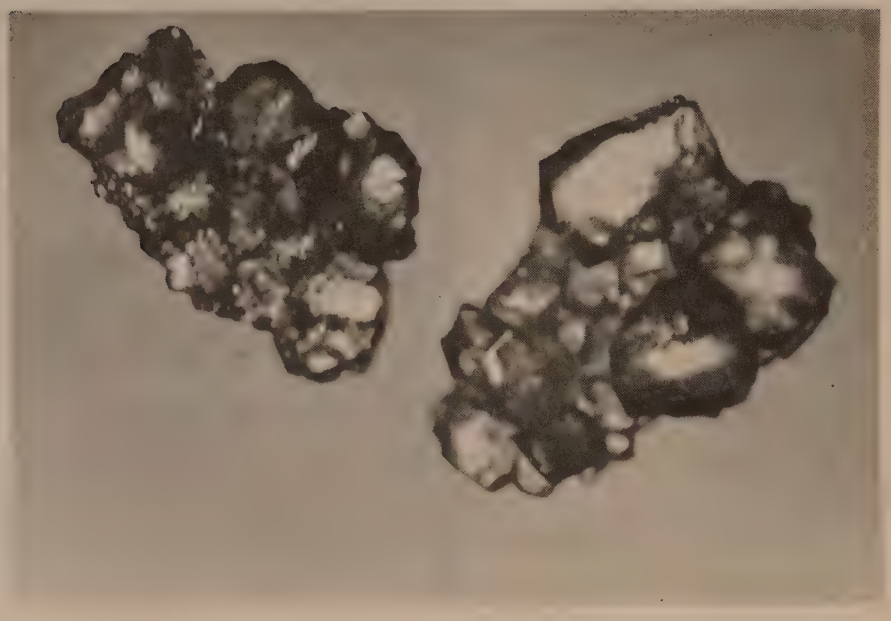
- La surface spécifique, déterminée par adsorption d'azote selon la méthode B.E.T. est de 2,2 m^2/g. Elle est très supérieure à la surface spécifique géométrique calculée puisqu'elle correspond à des cristaux de l'ordre de 1 µ. Cela provient du fait que pour les faibles mailles des tamis utilisés, il y a des phénomènes électrostatiques qui empêchent l'écoulement des petits cristaux qui, alors, sous l'effet de l'humidité de l'air, coalescent.

- Une étude en microscopie électronique, par la technique de réplique platine-carbone qui sera décrite plus loin (§ II.4.1.), montre que ces cristaux ont perdu, au cours du broyage et du tamisage, leur morphologie initiale, qu'ils sont dénaturés et ne présentent plus de faces planes (cliché 6).



Cliché 1 : (G = 16 x)

Cristaux de calcite ayant poussé sur les parois du bécher



Cliché 2 : (G = 16 x)

Cristaux de calcite ayant poussé au fond du bécher

Cliché 3 : (G = 16 x)

Cristaux de calcite ayant poussé à l'interface liquide-vapeur

Cliché 4 : (G = 16x)

Extinction d'un faisceau de lumière polarisée par un monocristal

Cliché 5 : (G = 16x)

Cliché 6:(G=38.000x)

Cristaux de calcite après broyage

On peut noter de plus la présence de fines agglomérées sur ces cristaux. Il faut insister sur le fait que cet aspect observé des cristaux broyés est très général : tous les clichés réalisés sont identiques. Tous les auteurs ont jusqu'à présent travaillé avec de telles poudres obtenues par broyage de cristaux naturels ou synthétiques. Aussi ne peut-on qu'émettre des réserves quant à leur espérance d'obtenir des faces de clivage bien définies !

II.3.2. FABRICATION DES CRISTAUX NON BROYES (Fig. II.4)

Afin d'obtenir de petits cristaux, de l'ordre de 10 µ, nous avons réalisé une adaptation de la méthode précédente. Pour accroître la germination, il faut augmenter la température ce qui est possible jusqu'à 60°C, température au-delà de laquelle l'aragonite risque d'apparaître, ainsi que nous le vérifions (§ II.3.3.). Une agitation vive de la solution permet, par ailleurs, d'obtenir une homogénéité relative de la taille des cristaux.

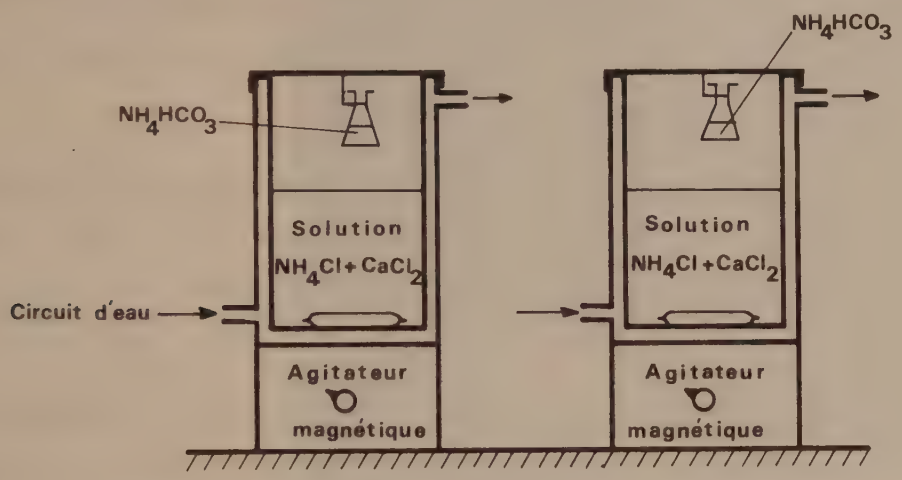


Fig. II.4 : Schéma de l'appareil de synthèse
de petits cristaux de calcite suivant la méthode de GRUZENSKI

II.3.2.1. Matériaux, matériel

Les produits sont les mêmes que ceux utilisés dans le cas précédent et les solutions ont les mêmes concentrations.

Les solutions sont dans des enceintes en verre thermostatées à 60°C par circulation d'eau et sont brassées par agitateurs magnétiques enrobés de verre. Nous opérons avec un litre de solution par cellule afin d'avoir une agitation efficace et uniforme. Le bicarbonate d'ammonium est placé dans une nacelle

constituée d'un erlenmeyer de 50 cc, situé au-dessus de la solution. Les cellules au nombre de deux sont fermées de façon quasi étanche par un couvercle en verre. Nous avons constaté qu'à la température de l'expérience il est souhaitable d'éviter la présence de plastique, notamment au contact de la solution, faute de quoi l'aragonite apparaît.

II.3.2.2. Cristaux de calcite

De par l'agitation, les cristaux se forment maintenant au sein de la solution et non plus à l'interface solide-vapeur ou sur les parois de la cellule. Les cristaux apparaissent au bout de 45 minutes environ. Ils se présentent sous forme de grappesde rhomboèdres. Il n'est donc pas possible de les calibrer par sédimentation. Dès lors, on suit leur croissance au microscope optique sur des prélèvements. Dès qu'ils atteignent une dizaine de microns, au bout d'une heure environ, on filtre les solutions. Les cristaux sont recueillis, séchés et conservés dans l'atmosphère sèche d'un dessicateur. Les poudres ainsi obtenues sont caractérisées par la mesure de leur surface spécifique et par une étude en microscopie électronique.

- La surface spécifique déterminée par adsorption d'azote selon la méthode B.E.T. est de 0,39 m^2/g. Elle est un peu supérieure à celle que l'on pouvait attendre, mais comme le montrent les clichés 7 à 11, la taille des cristaux s'échelonne entre 1 et 50 µ.

- L'étude de ces cristaux en microscopie électronique montre que si l'on a une certaine inhomogénéité dans les tailles, on observe, en contrepartie, des cristaux bien polygonisés présentant des faces bien planes (clichés 7 à 11). Outre le faciès rhomboédrique des cristaux, on peut remarquer la présence de gradins de croissance (cliché 9) et celle d'îlots de croissance traduisant une croissance par couche (cliché 10). Le cliché 11 montre un rhomboèdre avec une figure de surface représentant un îlot dans un trou.

II.3.3. CARACTERISATION DES CRISTAUX

La calcite est, chaque fois, caractérisée par la diffraction des rayons X. Nous faisons des diagrammes de poudre

- sur les cristaux broyés, avant et après broyage, afin de bien vérifier que le broyage n'a pas d'incidence sur la nature cristallographique du carbonate (§ II.1.3.2.2.)

Cliché 7 : (G = 11.500 x)

Cliché 8 : (G = 9.500 x)

Cliché 9 : (G = 19.000 x)

Cristaux de calcite non broyée

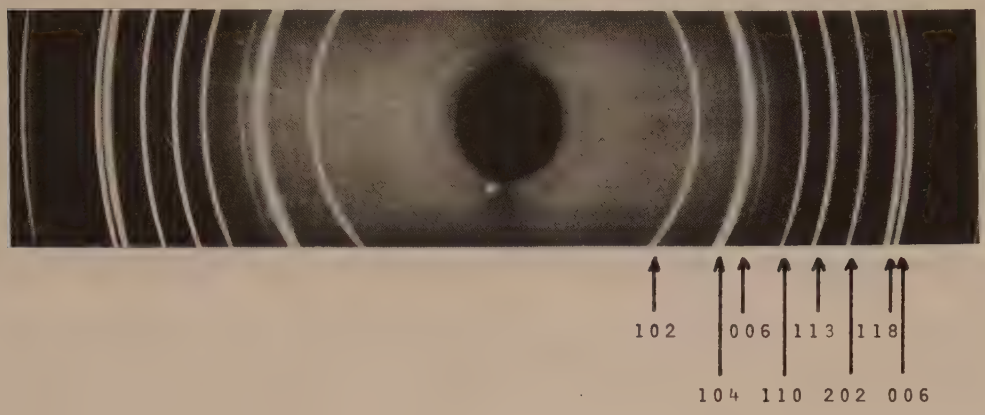
Cliché 10 : (G = 19.000 x)

Cliché 11 : (G = 19.000 x)

Cristaux de calcite non broyée

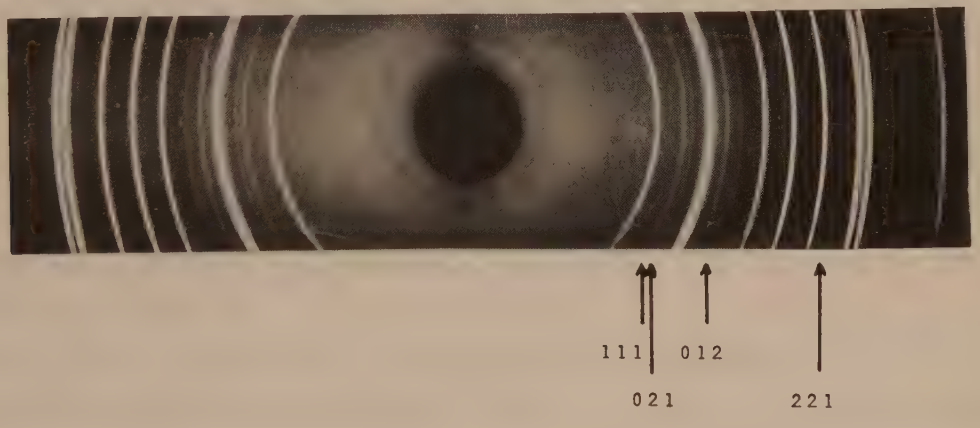
- sur les cristaux non broyés afin de déterminer la température maximale à laquelle il est possible d'opérer sans obtenir d'aragonite.

Le cliché 12 est caractéristique de la calcite.



Cliché 12 : Diagramme Debye-Scherrer de la calcite

Le cliché 13 laisse apparaître des raies caractéristiques de l'aragonite. On l'obtient en réalisant une synthèse à 70°C.



Cliché 13 : Traces d'aragonite dans le cliché de poudre de la calcite

Les cristaux de calcite obtenus étant destinés à être dégazés sous des pressions de quelque 10^{-6} Torr, à différentes températures, il nous semble intéressant de faire une étude du comportement de leurs faces de croissance dans ces conditions.

II.4. COMPORTEMENT DES FACES DE CROISSANCE AVEC LA TEMPERATURE

II.4.1. ETUDE PAR REPLIQUE PLATINE-CARBONE

II.4.1.1. Principe

Cette étude topographique des faces de croissance est réalisée par la technique de réplique platine-carbone qui consiste en une évaporation simultanée de platine et de carbone sur une surface préalablement dégazée sous une pression inférieure à 10^{-5} Torr, à différentes températures. Une telle méthode est susceptible de révéler un relief supérieur à 10 Angstroems [30].

II.4.1.2. Réalisation (Fig. II.5)

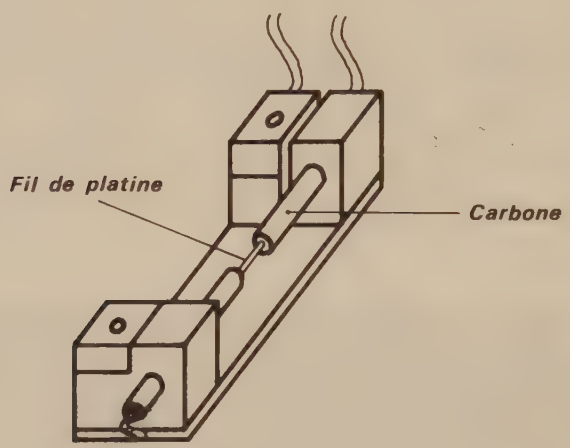


Fig. II.5 : Evaporateur de platine et de carbone

Pratiquement, l'évaporateur est constitué de deux électrodes pour spectroscopie, en graphite, dont la première est affûtée à une extrémité et maintenue en contact intime avec la seconde par un ressort. Dans la partie la plus fine de la première et très près de son extrémité (à 1 mm) est percé un trou dans lequel est glissé un fil de platine. L'évaporateur est placé en regard de la face que l'on veut étudier et le passage d'un courant électrique crée une évaporation combinée de platine et de carbone.

II.4.1.3. Résultats

Les cristaux les plus gros et les mieux polygonisés sont étudiés sous vide, à température ambiante, à 100°C et à 200°C.

On peut faire les constatations suivantes :

- Dans le cas des faces d'équilibre $\{10\bar{1}0\}$, celles-ci sont parfaitement planes, à la température ambiante (cliché 14). Lorsque la température croît, il apparaît des trous en forme de losange (cliché 15). Ceux-ci sont d'autant plus nombreux que la température est plus élevée et il finit par se former un véritable dallage de la face (cliché 16).

- Dans le cas de faces d'orientation voisines des faces d'équilibre, on observe un véritable facettage de la surface (cliché 17). Très souvent il n'apparaît que des coins aux sommets desquels on note généralement la présence d'impuretés (cliché 18). Comme pour les métaux, ce sont elles qui déterminent la décroissance des faces de non-équilibre [31]. Contrairement au cas des faces F, le relief est accidenté dans les formes d'évaporation. Une évaporation avancée de la surface conduit à l'observation de l'aspect caractéristique d'une face de non-équilibre (cliché 19).

Afin d'essayer d'avoir une idée sur l'origine des trous observés, nous entreprenons une étude de la structure fine des faces de croissance par une décoration à l'or de ces dernières.

II.4.2. ETUDE PAR DECORATION A L'OR

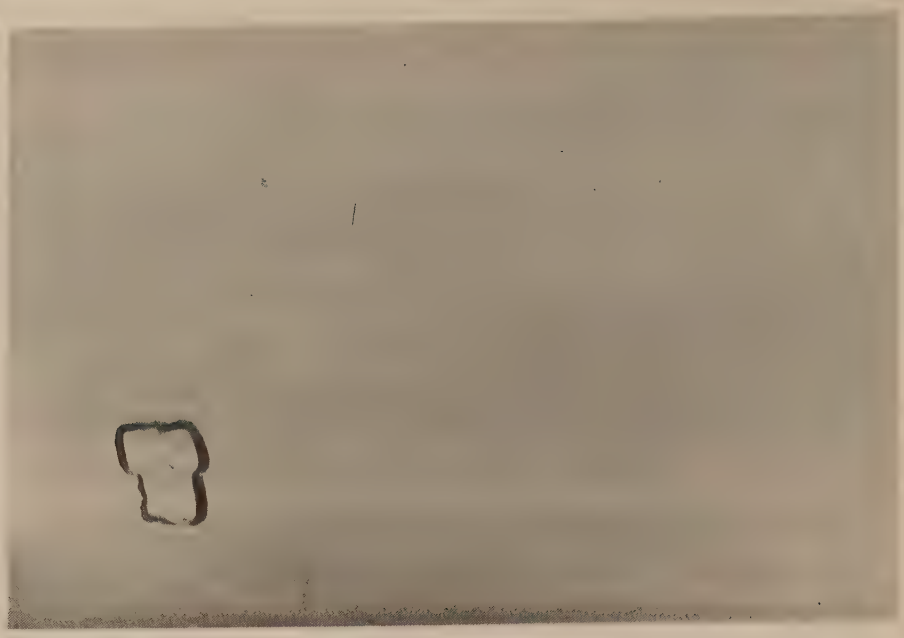
II.4.2.1. Principe

Une telle méthode susceptible de révéler des gradins mono-atomiques [33] consiste en une évaporation d'or suivie d'une évaporation de carbone sur une surface préalablement dégazée.

II.4.2.2. Réalisation (Fig. II.6)

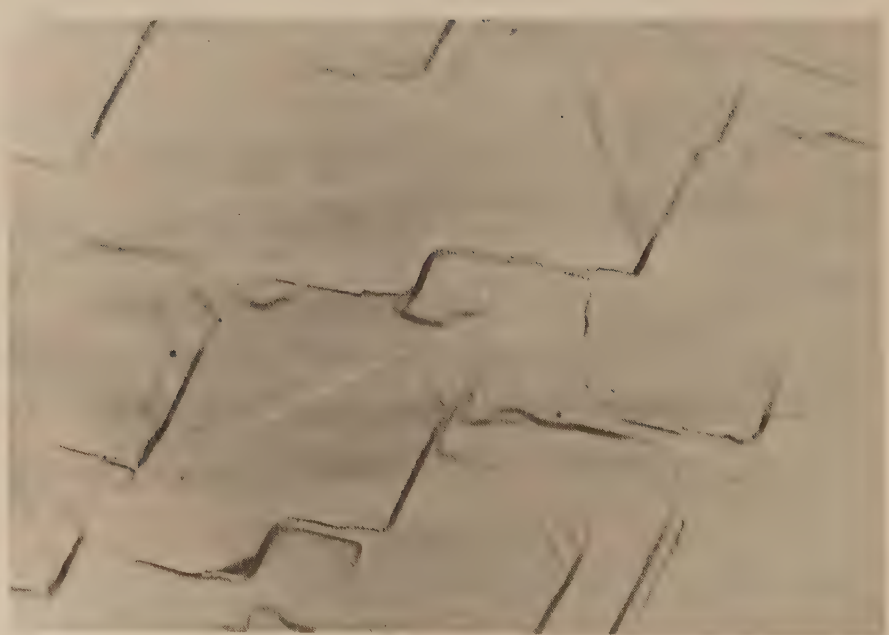
L'évaporateur de carbone est analogue à celui décrit plus haut ; simplement, il n'y a pas de platine.

L'évaporateur d'or est constitué d'un ruban de tungstène échancré en son milieu et portant là une goutte d'or que l'on évapore par passage d'un courant électrique.



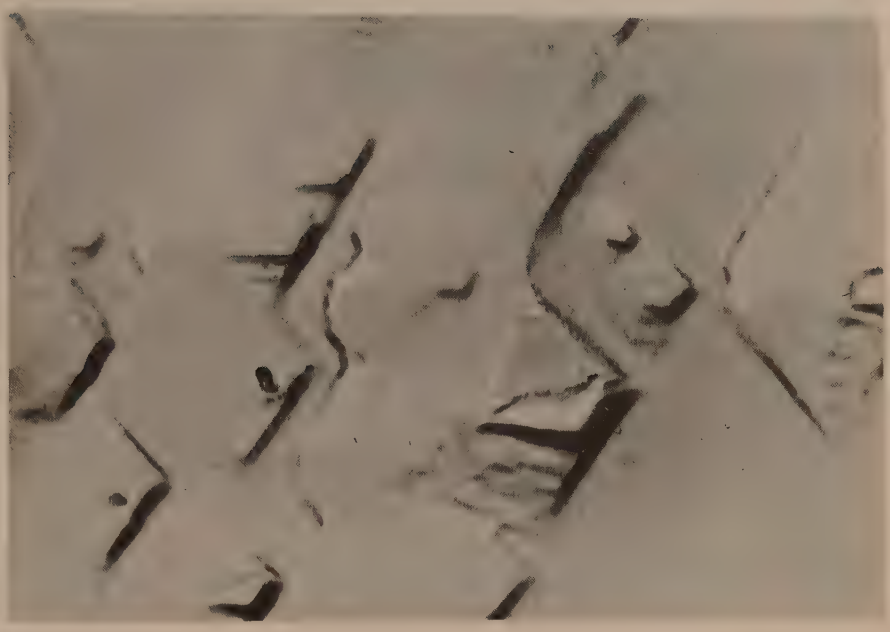
Cliché 14 (G = 50.000 x)
Surface étudiée à froid

Cliché 15 (G = 30.000 x)
Surface portée à 100°C



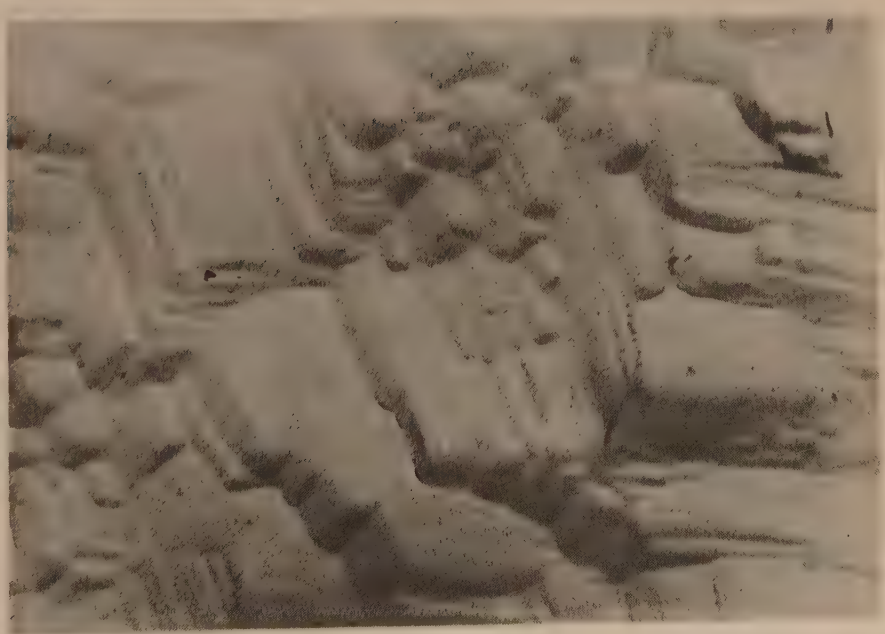
Cliché 16 (G = 50.000 x)
Surface portée à 200°C

Répliquesplatine-carbone de faces d'équilibre de la calcite



Cliché 17 (G = 30.000 x)
Surface portée à 100°C

Cliché 18 (G = 20.000 x)
Surface portée à 100°C



Cliché 19 (G = 50.000 x)
Surface portée à 200°C

Répliques platine-carbone de faces voisines de faces d'équilibre de la calcite

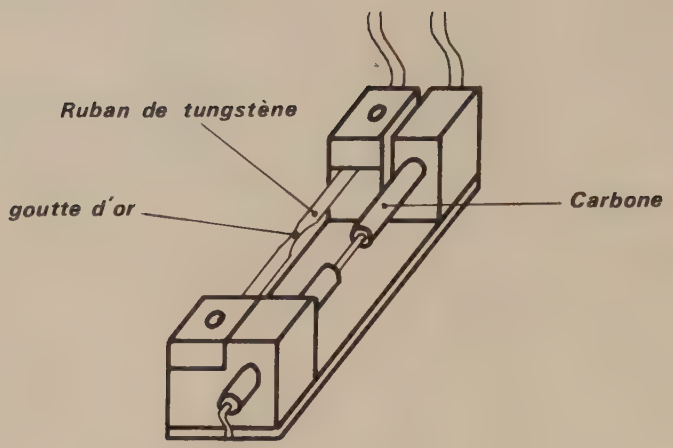


Fig. II.6 : Evaporateur d'or et de carbone

II.4.2.3. Résultats

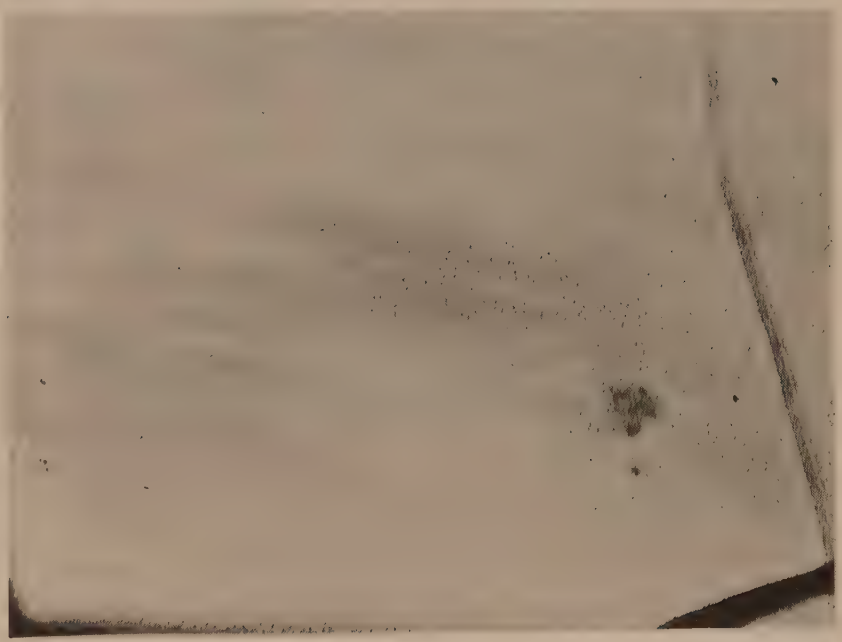
Il est très difficile d'éliminer toute trace de solution de la surface de cristaux qui ont poussé en phase liquide, si bien que les faces de croissance qui restent sales,même après avoir subi un traitement thermique prolongé sous vide, ne sont pas décorables. Aussi pour avoir une idée de la structure fine des faces de croissance et d'un éventuel changement avec la température, nous essayons de décorer des faces de clivage de cristaux naturels.

Le cristal de calcite percé d'un petit trou permettant le passage d'un thermocouple est placé entre deux résistances, chauffé à une température de 100°C et clivé de telle sorte que la surface ainsi créée soit proche (à 1 mm environ) de la soudure du thermocouple. La surface ainsi obtenue est portée à différentes températures, sous vide, afin de subir un nettoyage suffisant par désorption ; puis elle est décorée.

Il s'avère qu'aux températures de dégazage inférieures à 250°C, les surfaces ne sont pas rendues propres et par voie de conséquence, ne sont pas décorables. Aux températures supérieures à 250°C, le cristal éclate en morceaux et il est impossible d'en décorer la face de clivage préparée.

Nous pouvons réaliser une décoration des faces de clivage à 250°C. Il faut s'attendre,à une telle température,à une certaine évaporation de la surface. Les clichés 20, 21 et 22 en montrent quelques-uns des aspects caractéristiques. Sur tous les clichés, on remarque deux points :

Cliché 20 (G = 75.000 x)



Cliché 21 (G = 70.000 x)

Cliché 22 (G = 90.000 x)

Décorations à l'or de faces de clivage de calcite naturelle, portées à 250°C.

- d'une part, les alignements de grains d'or, véritables courbes de niveaux, tantôt très serrés suivant une même direction que le cliché 22 montre parallèle à l'arête du rhomboèdre, tantôt très larges. Cette alternance traduit un relief ondulé de la surface. Elle est cependant moins sensible sur le cliché 21 qui représente une surface plus plane ;

- d'autre part, un grand nombre d'îlots bidimensionnels caractéristiques d'une évaporation avancée de la surface.

En même temps, on observe (cliché 21) des lignes décorées, rectilignes, parallèles entre elles et parallèles à une arête du rhomboèdre, correspondant à l'émergence sur la face d'observation de plans de glissement facile. Comme preuve d'émergence de ces plans, on peut remarquer que ces lignes rectilignes sont sécantes aux gradins d'évaporation. Enfin les plans de glissement ne sont pas continus sur la face, traduisant un empilement de dislocations, au point d'arrêt (à droite sur le cliché 21).

KEITH et GILMAN observent deux systèmes de plans de glissement notés {100} et {$\bar{1}$11} en prenant comme référence le rhomboèdre de clivage [32]. Dans notre cas, nous ne remarquons que le premier type de plans dont les traces sur la surface d'observation sont parallèles aux arêtes du rhomboèdre de clivage. Le cliché 20 montre que ces lignes de glissement, sécantes aux gradins d'évaporation sont souvent décalées par ces derniers. On peut mesurer le déplacement δ_n, d'une ligne de glissement, créé par n gradins [33]. En supposant que les n gradins sont de même hauteur, c'est-à-dire que le déplacement créé par n gradins est n fois le déplacement créé par un gradin, on peut calculer le nombre de paramètres dont le plan de glissement s'est déplacé (Fig. II.7).

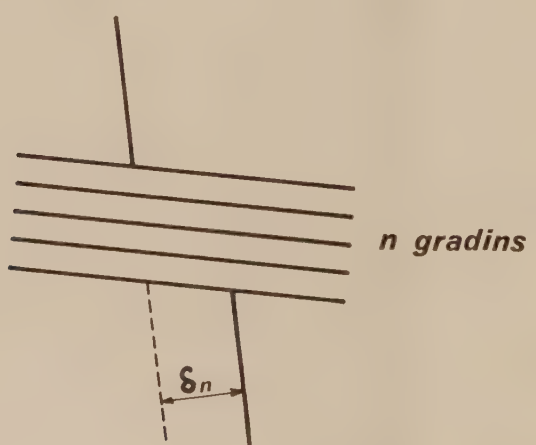


Fig. II.7 : Schéma du déplacement d'une ligne de glissement par n gradins sur la figure de décoration

En effet, considérons le rhomboèdre de clivage (R) de la calcite et une marche sur la face (100) de ce rhomboèdre, formée par le déplacement de ce plan (100), égal à un paramètre a', suivant la direction de l'arête qu'il ne contient pas (Fig. II.8).

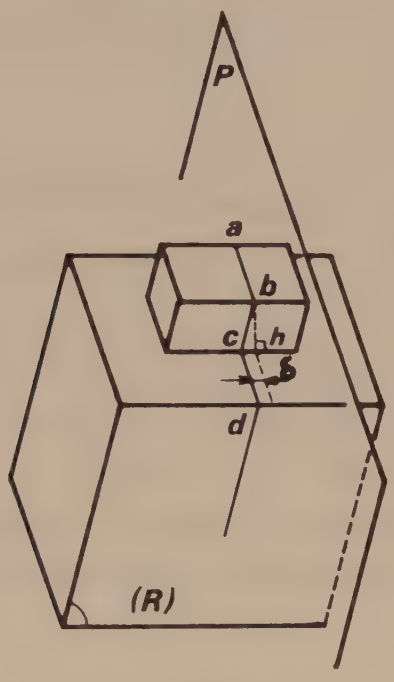


Fig. II.8 : Déplacement d'une ligne de glissement par un gradin mono-atomique

La trace d'un plan de glissement (100) sur cette marche est abcd. Le segment cd est déplacé par rapport au segment ab d'une distance δ telle que :

$$\delta = a' \cdot \cos \alpha'$$

où α' est l'angle de deux arêtes du rhomboèdre de clivage. On en déduit, en remplaçant a' et α' par leur valeur (§ II.1.2.) que le déplacement δ d'une ligne de glissement créé par un gradin élémentaire est de l'ordre de 1,3 Å.

Or, la qualité de la décoration des cristaux naturels de calcite est nettement inférieure à celle des halogénures alcalins sur lesquels la hauteur des gradins décorés a été mesurée avec une grande précision [33]. Néanmoins, les mesures du déplacement δ que nous effectuons sur le cliché 20, porté à un grossissement de 2.10^6, donnent des valeurs situées aux alentours de 2 Å. Ainsi peut-on affirmer que la décoration à l'or des faces de la calcite révèle, comme dans le cas des halogénures alcalins, des gradins d'une hauteur élémentaire.

De même, les lignes de glissement sont décalées par de hauts gradins caractérisés sur le cliché 20 par un contraste blanc. La détermination de la hauteur de ces hauts gradins est beaucoup plus aisée que pour les gradins

monomoléculaires. Cependant, ces hauts gradins étant d'une nature aléatoire, les valeurs mesurées de leur hauteur (400-900 Å) ne sont pas caractéristiques.

Toutes les observations faites se retrouvent sur le cliché 20 où l'on peut noter, outre les îlots bidimensionnels et les lignes de gradins caractérisant un relief ondulé de la surface (dont l'axe d'ondulation est parallèle aux arêtes) :

1) Trois gradins hauts sur la surface, parallèles entre eux, traduits par un contraste blanc dû à un défaut de carbone ; le fait que le contraste observé est toujours blanc indique que les gradins sont de même sens.

2) Trois lignes de glissement sécantes aux gradins hauts. Ces lignes de glissement sont décalées chaque fois qu'elles traversent un gradin haut (de même qu'elles le sont par des gradins mono-atomiques), et qui plus est, décalées du même côté, ce qui est une preuve que les gradins sont bien de même sens. De plus, ceci montre que les lignes de glissement observées correspondent à des plans de glissement obliques par rapport à la surface. Nous savons qu'il s'agit des plans {100}.

On peut vérifier que les angles que font les lignes de glissement avec les hauts gradins (cliché 20) ou que font les lignes de glissement avec l'arête du rhomboèdre (cliché 21) correspondent bien aux angles entre arêtes d'une face du rhomboèdre.

Enfin on peut noter la présence d'impuretés qui créent un ancrage lors de l'évaporation des gradins (cliché 22). Il ne s'agit pas de carbone comme sur les autres clichés, puisque la décoration a lieu avant l'évaporation de ce dernier.

II.4.3. CONCLUSION

Tant l'étude topographique des faces de croissance des cristaux synthétiques par la technique de réplique platine-carbone que celle des faces de clivage de cristaux naturels par décoration à l'or montrent que les surfaces considérées subissent une évaporation avancée pour une température voisine de 250°C. On doit donc s'attendre à ce que les surfaces soient partiellement décomposées à cette température.

CHAPITRE III

DETERMINATION DE L'ENERGIE INTERFACIALE CALCITE-EAU

III.1. RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE

Les fonctions d'état caractérisant un système homogène à un composé sont :

l'énergie interne U

l'enthalpie $H = U + P.V$ (III.1)

l'énergie libre $F = U - T.S$ (III.2)

l'enthalpie libre $G = H - T.S$ (III.3)

où les variables d'état du système sont :

la température T

la pression P

le volume V

l'entropie S.

Dans des conditions d'évolution réversible du système, on peut écrire :

$dU = T.dS - P.dV$ (III.4)

$dH = T.dS + V.dP$ (III.5)

$dF = - S.dT - P.dV$ (III.6)

$dG = - S.dT + V.dP$ (III.7)

La valeur de ces fonctions d'état ne dépend pas du chemin suivi, c'est-à-dire que leurs différentielles sont des différentielles totales exactes.

Par exemple, on peut écrire dans le cas de l'énergie libre :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V . dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T . dV \qquad \text{(III.8)}$$

ou,dans celui de l'enthalpie libre :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P . dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T . dP \qquad (III.9)$$

et les variables d'état du système s'expriment sous la forme des dérivées partielles des fonctions d'état, par comparaison des deux expressions de chacune des différentielles totales (Eq. III.6, III.8 et III.7, III.9). On en déduit notamment les différentes expressions de l'entropie que l'on peut reporter dans les équations de définition de l'énergie libre et de l'enthalpie libre (Eq. III.2 et III.3). Il vient :

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad (III.10)$$

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad (III.11)$$

Ce sont les relations de Gibbs-Helmotz.

Si maintenant le système est constitué de plusieurs phases, les fonctions d'état vont dépendre d'autres paramètres, par exemple du nombre de molécules dans chacune des phases ; les expressions des différentielles totales de l'énergie libre et de l'enthalpie libre vont devenir :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} dn_i \qquad (III.12)$$

et

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i \qquad (III.13)$$

où $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ définissent le potentiel chimique μ_i de la phase i considérée.

Dans le cas des petites phases et notamment des systèmes dispersés, il convient de faire intervenir les interfaces. On considère qu'il y a des surfaces entre chaque phase et on peut écrire :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_i,A_j} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_i,A_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_k,A_j} dn_i + \sum_j \left(\frac{\partial F}{\partial A_j}\right)_{T,P,n_i,A_\ell} dA_j \qquad (III.14)$$

et

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i,A_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i,A_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_k,A_j} dn_i + \sum_j \left(\frac{\partial G}{\partial A_j}\right)_{T,P,n_i,A_\ell} dA_j \qquad (III.15)$$

où $\left(\frac{\partial F}{\partial A_j}\right)_{T,P,n_i,A_\ell}$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial A_j}\right)_{T,P,n_i,A_\ell}$ définissent respectivement l'énergie libre spécifique de surface et l'enthalpie libre spécifique de surface σ_j. On utilise communément le terme d'énergie libre spécifique de surface, quel que soit le système considéré de variables.

Dans la suite les grandeurs thermodynamiques se rapportant à une molécule-g. seront notées en majuscules et celles se rapportant à une unité de surface (1 cm^2) seront notées en minuscules.

III.2. DETERMINATION DE L'ENERGIE INTERFACIALE CALCITE-EAU

Si une énergie interfaciale diffère physiquement d'une énergie de surface par la nature des liaisons à la séparation des phases, elle se définit thermodynamiquement et macroscopiquement de la même façon (§ III.1).

L'énergie interfaciale peut être déterminée par des méthodes directes basées sur :

- la mesure de l'angle de contact Θ, caractéristique de l'équilibre mécanique d'une goutte liquide posée sur une surface plane solide et déterminée par l'équation de YOUNG [34] (Fig. III.1) :

$$\sigma_{SL} = \sigma_{S^\circ} - \sigma_L . \cos \Theta \qquad (III.16)$$

dans laquelle σ_{SL}, σ_{S° et σ_L sont respectivement les énergies de surface du solide au contact du liquide, du solide au contact du vide et du liquide au contact de sa vapeur saturée.

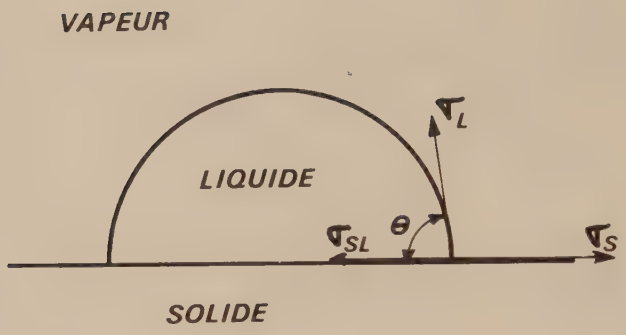


Fig. III.1 : Angle de contact d'une goutte liquide sur un solide

- la mesure de l'énergie d'adhésion β, travail nécessaire pour joindre ou séparer les deux phases solide et liquide sur une surface de 1 cm^2. Ce travail est égal à la variation d'énergie libre du système suivant l'équation de DUPRE [35] :

$$\beta = \sigma_{S^\circ} + \sigma_L - \sigma_{SL} \qquad (III.17)$$

En combinant les équations de Dupré et de Young, on obtient :

$$\beta = \sigma_L (1 + \cos \theta) \qquad (III.18)$$

Envisageons les différents cas :

* si $\beta = 0$, $\theta = 180°$ le mouillage de la surface par le liquide est nul.
* si $0 < \beta < 2\sigma$, $0 < \theta < 180°$ le mouillage est imparfait.
* si $\beta = 2\sigma$, $\theta = 0$ le mouillage est parfait.
* si $\beta > 2\sigma$, $\theta = 0$ l'équation de Young n'est plus valable et le mouillage est plus que parfait.

L'énergie interfaciale σ_{SL} peut également être déterminée indirectement à partir du tracé des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau.

Mais, quelle que soit la méthode utilisée, la détermination de l'énergie interfaciale σ_{SL} nécessite celle, préalable, de l'énergie de surface du solide σ_{S°.

III.2.1. DETERMINATION DE L'ENERGIE DE SURFACE σ_{S° DE LA CALCITE

L'énergie de surface du rhomboèdre de clivage de la calcite peut être calculée ou mesurée.

III.2.1.1. Calcul de l'énergie de surface σ_{S°

A notre connaissance, le seul calcul entrepris jusqu'à présent l'est par HARTMAN [36]. Il est basé sur la structure de la calcite décrite dans le chapitre II.1.1. et représentée dans la figure II.2. Il consiste, dans un premier temps, en l'évaluation de toutes les énergies de liaisons du plus petit élément répétable situé dans une colonne représentant elle-même la petite rangée répétable, avec tous les atomes du demi-volume sous-jacent à la colonne (et définissant la surface dont l'énergie est calculée), en supposant une certaine distribution des charges sur les atomes. La somme de tous ces termes d'attraction est égale à 31,47 kcal/mole soit 541,5 ergs/cm^2.

Dans un deuxième temps, il faut soustraire de l'énergie de surface ainsi obtenue, un terme tenant compte de la répulsion de BORN qui peut être calculée à partir de la valeur de la compressibilité. La répulsion ainsi obtenue et ramenée à une molécule de $CaCO_3$ est trouvée égale à 25,90 kcal/mole soit 441,7 ergs/cm^2, ce qui donne une valeur de l'énergie de surface de la calcite égale à 96 ergs/cm^2.

HARTMAN considère cette valeur comme très approximative parce que la valeur précise de la compressibilité n'est pas connue, pas plus que n'est connue la distribution des charges dans l'ion carbonate, et, aussi, parce que la structure de la surface de la calcite est supposée identique à la structure interne du cristal. On peut ajouter que l'incertitude concernant cette valeur est d'autant plus grande que les termes d'attraction et de répulsion ont une valeur voisine.

III.2.1.2. Mesure de l'énergie de surface σ_{S°

Pour les cristaux ioniques facilement clivables, GILMAN utilise une méthode de clivage par laquelle il mesure la force limite nécessaire à la propagation d'une amorce de clivage [37] (Fig. III.2).

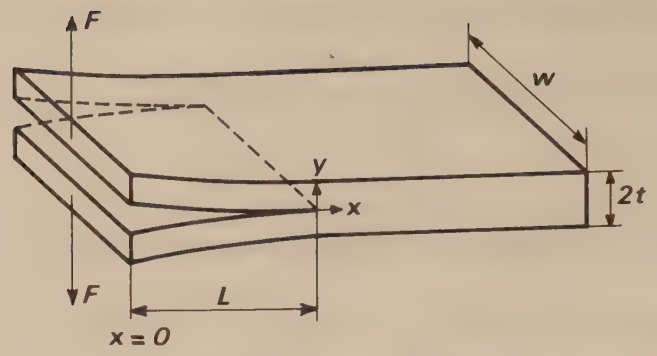


Fig. III.2 : Schéma du processus de clivage d'un cristal

Le travail de cette force est égal à la somme de l'énergie élastique emmagasinée et de l'énergie de surface ainsi créée. Ces trois termes sont faciles à évaluer. Considérons un cristal d'épaisseur t, de largeur W, partiellement clivé sur une longueur L. Si une force F est appliquée à l'extrémité de la coupure au point d'abscisse x = 0, le moment de flexion, dans chaque poutre, est M(x) = F.x. L'énergie élastique emmagasinée W_E, due à ce moment M(x), est, pour chaque poutre :

$$W_E = \frac{1}{2.E.I} \int_0^L M^2(x).dx = \frac{F^2.L^3}{6.E.I} \qquad (III.19)$$

où E est le module d'Young

I est le moment d'inertie tel que :

$$I = \frac{W.t^3}{12} \qquad (III.20)$$

Sous l'action de la force F, chaque partie du cristal, de part et d'autre de l'amorce de clivage, accuse une flèche :

$$y = \left(\frac{\partial U}{\partial F} \right)_{x=0} = \frac{F.L^3}{3.E.I} \qquad (III.21)$$

Pour propager la fissure de dL en écartant les lèvres de la coupure de dy, il faut fournir un travail total :

$$dW_T = 2\ F.dy = 2\ F\ .\ \frac{\partial y}{\partial L}\ .\ dL = \frac{2\ F^2.L^2}{E.I}\ .\ dL \qquad (III.22)$$

Or, l'énergie emmagasinée sous forme élastique dans le cristal, obtenue par différenciation de l'équation III.19 et ramenée à deux poutres, est :

$$dW_E = \frac{F^2.L^2}{E.I}\ .\ dL \qquad (III.23)$$

Elle représente la moitié du travail fourni (Eq. III.22) ; l'autre moitié est utilisée pour agrandir la surface :

$$dW_S = 2 \cdot W \cdot \sigma_S \cdot dL \qquad (III.24)$$

où σ_S est l'énergie de surface.
On en déduit que :

$$\sigma_S = \frac{6\,F^2 \cdot L^2}{E \cdot t^3 \cdot W} \qquad (III.25)$$

Cette dernière équation permet de déterminer l'énergie de surface à partir de la mesure de la force juste nécessaire à la propagation de la fissure.

Cette méthode permet à GILMAN de mesurer l'énergie de surface de la face $\{10\bar{1}0\}$ de la calcite [37]. Il obtient : 230 ergs/cm^2.

La méthode est perfectionnée par plusieurs auteurs qui proposent soit une forme d'échantillon mieux adaptée à une telle mesure [38], soit une analyse plus raffinée du bilan énergétique [39] et [40].

III.2.1.3. Conclusion et application au cas des petits cristaux

On peut penser que la valeur de l'énergie de surface d'une face de clivage de la calcite est beaucoup plus proche de celle mesurée que de celle calculée, compte tenu de l'incertitude concernant cette dernière. Mais, dans les mesures de GILMAN, seules des grandes faces de clivage sont considérées. Or nous sommes amenés à travailler avec des poudres de calcite broyée ou directement synthétisée. Et l'énergie de surface d'un minéral est la somme de l'énergie libre propre de la surface et d'une contribution due aux arêtes, aux coins et aux dislocations. Cette contribution est d'autant plus importante que les cristaux sont petits et sont broyés. Pour une face d'un type donné, on doit donc s'attendre à ce que l'énergie de surface d'un petit cristal soit supérieure à celle d'un cristal infini. Et,pour une face d'un type donné et à dimensions des surfaces égales, on doit s'attendre à ce que l'énergie de surface d'un cristal broyé soit supérieure à celle d'un cristal non broyé. De plus, outre les défauts qu'il introduit dans le réseau (et qui apportent une contribution substantielle à l'énergie totale de surface), le broyage crée des faces autres que des faces de clivage et d'énergie libre spécifique supérieure, si bien que l'énergie de surface moyenne est, pour ces deux raisons, plus élevée que celle d'une face

de clivage. On voit donc toutes les difficultés que l'on rencontre si l'on veut définir, de façon précise, l'énergie de surface de la calcite sous forme de poudre.

Il est à noter que la contribution des points particuliers de la surface du cristal intervient également dans l'énergie interfaciale. Elle se traduit par un accroissement de la réactivité du solide dénoncé par PANTIN [41]. CHAVE et SCHMALZ montrent, cependant, que cette contribution ne devient notable que pour des grains de calcite inférieurs à 0,1 µ ; ils observent, également, que le broyage s'accompagne d'un accroissement de l'énergie interfaciale [42].

III.2.2. MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT

III.2.2.1. Définition précise de l'angle de contact

Dans l'introduction de ce chapitre III et dans la définition de l'angle de contact, nous avons implicitement assimilé les énergies de surface du solide au contact du vide σ_{S° et du solide au contact de la vapeur saturante σ_{SV°. Or BANGHAM et RAZOUK montrent l'importance, dans certains cas, de ne pas négliger l'adsorption de vapeur sur la surface du solide [43] et [44], si bien que l'équation de Young s'écrit rigoureusement :

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SV^\circ} - \sigma_L \cdot \cos\Theta \qquad (III.26)$$

En la combinant avec l'équation de Dupré :

$$\beta = \sigma_{S^\circ} + \sigma_L - \sigma_{SL}$$

il vient :

$$\beta = (\sigma_{S^\circ} - \sigma_{SV^\circ}) + \sigma_L (1 + \cos\Theta) \qquad (III.27)$$

La plupart des auteurs négligent le premier terme du second membre de cette équation. Or, dans le cas précis qui nous occupe et ainsi que nous le verrons, la quantité $(\sigma_{S^\circ} - \sigma_{SV^\circ})$ peut ne pas être négligeable.

III.2.2.2. Mesure de l'angle de contact

Cette technique a connu un grand succès dans la caractérisation des interfaces cristal-bain fondu d'une part et solution-matière plastique

d'autre part. Dans ce dernier domaine et dans une étude sur la mouillabilité du polyéthylène, TER MINASSIAN-SARAGA montre les spectaculaires possibilités d'une telle méthode [45].

Mais il faut reconnaître que les renseignements donnés par la détermination de l'angle de raccordement de solutions aqueuses avec des cristaux ioniques [46] sont davantage sujets à caution, essentiellement :

- parce que l'énergie de surface d'un cristal ionique est en général très sensible à l'adsorption de vapeur. (Pour opérer proprement, il faudrait donc cliver le cristal sous vide et réaliser la mesure de l'angle de contact dans ces conditions, ce qui est impensable) ;

- et parce que la solution aqueuse réagit souvent, au moins superficiellement, avec le cristal en changeant la nature des interfaces aussi bien solide-liquide que solide-vapeur.

Néanmoins, LOMAN et ZHIKKER, s'affranchissant des réserves que nous venons de formuler, mesurent l'angle de contact de l'eau avec la calcite [47]. Ils trouvent :

$\Theta = 87°$ dans le cas d'une face de clivage,

$\Theta = 71°$ dans le cas d'une face polie.

On peut être sceptique devant de telles valeurs car l'observation montre que l'eau mouille très bien la calcite.

III.2.3. DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ADHESION PAR IMMERSION DIRECTE

Considérons l'expérience d'immersion, dans un liquide, d'un solide, d'aire unité, préalablement dégazé et placé dans une ampoule scellée sous vide. L'expérience consiste à briser l'ampoule et à mesurer l'effet thermique produit. La variation de l'énergie libre du système peut être considérée comme n'étant due qu'aux seuls changements dans la nature des interfaces. En effet, l'expérience peut être divisée en trois étapes :

1) Après bris de l'ampoule, l'eau qui entre est vaporisée et la vapeur est introduite jusqu'à la pression de saturation.

2) L'entrée du liquide fait disparaître la vapeur.

3) Le liquide crée avec le solide une interface solide-liquide.

On voit immédiatement que les bilans énergétiques liés aux deux premières étapes s'annulent. Nous allons cependant en faire un calcul, car nous aurons à nous en servir.

III.2.3.1. Variation de l'énergie libre due à l'introduction de la vapeur dans l'ampoule

Supposons que, lors du bris de l'ampoule, la vapeur de l'eau entre plus rapidement que le liquide et négligeons dans cette première étape la présence du solide. L'énergie libre du système constitué de l'ampoule, de volume V, partiellement remplie de vapeur et du liquide est :

$$f_1 = n_g.\mu_g + n_\ell.\mu_\ell - p.V \qquad (III.28)$$

où n_g, n_ℓ, μ_g, μ_ℓ sont respectivement le nombre de molécules et les potentiels chimiques de la vapeur et du liquide
et où p est la pression instantanée.

La variation de l'énergie libre à température et volume constants s'écrit :

$$df_1 = \mu_g.dn_g + n_g.d\mu_g + \mu_\ell.dn_\ell + n_\ell.d\mu_\ell - V.dp \qquad (III.29)$$

mais, si on assimile la vapeur à un gaz parfait, on a :

$$d\mu_g = v_g.dp \qquad (III.30)$$

où $v_g = \frac{V}{n_g}$ est le volume d'une molécule dans le gaz.

Par ailleurs, le potentiel chimique du liquide est indépendant de la pression de la vapeur ; la variation de l'énergie libre devient donc :

$$df_1 = \mu_g.dn_g + \mu_\ell.dn_\ell \qquad (III.31)$$

Etant donné que le nombre de molécules dans le système est constant :

$$dn_g = - dn_\ell$$

et que le potentiel chimique du liquide est égal à celui de la vapeur à la saturation :

$$\mu_\ell = \mu_g^\circ$$

La variation de l'énergie libre s'écrit :

$$df_1 = (\mu_g - \mu_g^\circ)\, dn_g \qquad (III.32)$$

$\mu_g - \mu_g^\circ$ représente la sursaturation $\Delta\mu$:

$$\Delta\mu = \mu_g - \mu_g^\circ = kT \, Ln \frac{p}{p_o} = kT \, Ln \frac{n_g}{n_g^\circ} \qquad (III.33)$$

où n_g° et p_o sont le nombre de molécules dans la vapeur et la pression de la vapeur, à la saturation.
D'où il vient :

$$df_1 = \Delta\mu . dn_g = kT \, Ln \frac{n_g}{n_g^\circ} . dn_g \qquad (III.34)$$

Le travail nécessaire pour évaporer n_g° molécules du liquide dans le volume de l'ampoule est alors :

$$(\Delta f_1)_{V,T} = \int_0^{n_g} kT \, Ln \frac{n_g}{n_g^\circ} . dn_g = - kT . n_g^\circ = - p_o . V \qquad (III.35)$$

D'autre part, on a la relation :

$$(\Delta f_1)_{V,T} = \Delta u - T.\Delta s = q - T.\Delta s \qquad (III.36)$$

où q est la chaleur qu'échange le système avec l'extérieur dans l'étape considérée.

La comparaison des deux expressions de $(\Delta f_1)_{V,T}$ (Eq. III.35 et III.36) montre que l'augmentation de l'enthalpie du système est entièrement compensée par son entropie :

$$q + p.V = \Delta h = T.\Delta s$$

En conclusion, la variation d'énergie libre due à l'introduction de vapeur dans l'ampoule est :

$$\Delta f_1 = - p_o . V \qquad (III.37)$$

III.2.3.2. Variation de l'énergie libre due à l'entrée du liquide dans l'ampoule

Nous négligeons encore dans cette seconde étape la présence du solide. L'entrée du liquide a pour effet de faire disparaître la vapeur.

Il se produit donc le processus, inverse du précédent, qui s'accompagne d'une variation de l'énergie libre égale, mais changée de signe, soit :

$$\Delta f_2 = p_o.V \qquad \text{(III.38)}$$

La variation de l'énergie libre dans une expérience d'immersion est donc bien due uniquement aux changements dans la nature des interfaces.

III.2.3.3. Variation de l'énergie libre due au processus propre de l'immersion

Il existe deux manières de raisonner :

1) On peut imaginer plonger le solide, d'aire unité, dans le liquide. En négligeant la variation de volume ainsi que la variation du nombre de liaisons rompues entre les molécules du liquide, la variation de l'énergie libre du système s'écrit :

$$\Delta f_{i(SL)} = \sigma_{SL} - \sigma_{S^\circ} \qquad \text{(III.39)}$$

2) On peut imaginer découper dans le liquide un volume égal à celui du solide, le sortir et le remplacer par celui du solide ; dans ces conditions, la variation de l'énergie libre du système s'écrit :

$$\Delta f_{i(SL)} = \sigma_{SL} - \sigma_{S^\circ} - \sigma_L \qquad \text{(III.40)}$$

On peut être convaincu de la meilleure approximation de la première relation (Eq. III.39) en imaginant plonger dans le liquide, une goutte du même liquide et d'aire unité. La variation de l'énergie libre du système est, suivant la première relation :

$$\Delta f_{i(SL)} = - \sigma_L \qquad \text{(III.41)}$$

alors qu'elle est, suivant la seconde relation (Eq. III.40) :

$$\Delta f_{i(SL)} = - 2\,\sigma_L \qquad \text{(III.42)}$$

Or, le travail $- \sigma_L$ est exactement égal, au signe près, au travail de formation de la même goutte (d'aire unité) par éjection du liquide à travers une buse, par exemple.

L'énergie d'adhésion, donnée par la loi de Dupré (Eq. III.17), s'exprime alors par la relation :

$$\beta = \sigma_L - \Delta f_{i(SL)} \qquad (III.43)$$

Or, la grandeur que l'on mesure par calorimétrie est une variation d'énergie interne $\Delta u_{i(SL)}$ définie par :

$$\Delta f_{i(SL)} = \Delta u_{i(SL)} - T.\Delta s_{i(SL)} \qquad (III.44)$$

où $\Delta s_{i(SL)}$ est la variation de l'entropie lors de l'immersion.
On peut noter que, très souvent, dans la littérature, cette variation d'énergie interne $\Delta u_{i(SL)}$ est assimilée à une variation d'enthalpie $\Delta h_{i(SL)}$ reliée à la précédente par la relation :

$$\Delta h_{i(SL)} = \Delta u_{i(SL)} + P.\Delta V \qquad (III.45)$$

Ceci est justifié puisque le système subit une transformation à volume constant.
On peut donc exprimer β sous la forme :

$$\beta = \sigma_L - \Delta u_{i(SL)} + T.\Delta s_{i(SL)} \qquad (III.46)$$

On peut s'attendre à ce que la variation d'entropie qui apparaît entre deux phases condensées soit faible. D'ailleurs WADE et HACKERMAN montrent, dans une étude sur le mouillage d'oxydes solides (tels que SiO_2, TiO_2, Al_2O_3), que, pour des échantillons de 1 à 3 m^2/g, l'entropie d'adsorption d'eau, une quantité directement proportionnelle à Δs_i et sans doute voisine, est de l'ordre de 0,8 ergs/°C/cm^2 [48].

Dans ces conditions β devient :

$$\beta = \sigma_L - \Delta u_{i(SL)} \qquad (III.47)$$

L'énergie d'adhésion est donc égale à une constante près (σ_L) à la chaleur d'immersion d'un solide dans un liquide.

A notre connaissance, les seules mesures réalisées de la chaleur d'immersion de la calcite sont le fait de WADE et HACKERMAN [49]. Mais la valeur obtenue est si élevée (762 ergs/cm^2) que l'énergie interfaciale calcite-eau, calculée d'après la relation de Dupré (Eq. III.17) en supposant l'énergie de surface de la calcite égale à 230 ergs/cm^2 et celle de l'eau égale à 72 ergs/cm^2, serait négative ! Cette constatation nous a donné à penser que dans cette valeur de la chaleur d'immersion intervenait, sans doute, un autre terme tel qu'une chaleur de réaction chimique et nous a conduit à entreprendre les études expérimentales des chapitres suivants (Chap. IV, V, VI).

Dans le paragraphe suivant, nous nous proposons de donner un traitement général du bilan énergétique lié à une immersion par étapes successives (adsorption préalable de vapeur, immersion dans le liquide) en insistant sur un fait d'importance et toujours négligé : la nature de la couche intermédiaire adsorbée. Nous discutons de la validité de réaliser une immersion directe ou par étapes, et, dans ce dernier cas, soit par mesures calorimétriques, soit par mesures à partir des isothermes d'adsorption ; nous mettons, en particulier, en valeur les limites d'utilisation des isothermes d'adsorption pour la détermination de l'énergie interfaciale.

III.2.4. DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ADHESION PAR IMMERSION PAR ETAPES

Il est possible d'envisager une série de processus qui amènent la surface, d'aire unité, d'un solide initialement sous vide et celle d'un liquide à former une interface solide-liquide. Considérons les différentes étapes et faisons le bilan de chacune d'elles.

1) La vapeur du liquide est introduite dans l'ampoule jusqu'à la pression de saturation.

2) La vapeur du liquide est adsorbée sur le solide jusqu'à l'obtention d'une couche d'adsorption en équilibre avec la vapeur saturée.

3) Le liquide rentre dans l'ampoule en faisant disparaître la vapeur.

4) Le solide, recouvert d'une couche d'adsorption à la pression de saturation, est immergé dans la phase liquide.

Nous citons les étapes 1 et 3 pour mémoire puisque nous savons qu'elles s'accompagnent de variations de l'énergie libre du système égales et de signes contraires (§ III.2.3.).

Nous déterminons, dans ce paragraphe, dans quelles conditions on peut utiliser séparément les étapes 2 et 4 et dans quelles conditions on peut les grouper pour calculer l'énergie d'adhésion.

III.2.4.1. Variation de l'énergie libre due à l'introduction de la vapeur dans l'ampoule

La vapeur du liquide est introduite dans l'ampoule jusqu'à la pression de saturation P_o. La variation de l'énergie libre correspondante s'écrit (§ II.2.3.1.) :

$$\Delta f_1 = - P_o.V \qquad (III.37)$$

III.2.4.2. Variation de l'énergie libre due à l'adsorption de la vapeur sur le solide.

La pression d'équilibre P_o une fois établie dans l'ampoule, on procède à l'adsorption sur la surface du solide, d'aire unité. Le volume V et la pression d'équilibre P_o sont constants. Les molécules nécessaires à la formation de la couche adsorbée sont prises du liquide et transportées à travers la phase gazeuse. Le travail volumique est nul et l'énergie libre du système s'écrit :

$$f_a = n_g.\mu_g + n_a.\mu_a + n_\ell.\mu_\ell + \sigma_S - P_o.V \qquad (III.48)$$

où σ_S est l'énergie libre spécifique de surface de l'adsorbant,
n_a et μ_a sont respectivement le nombre de molécules et le potentiel chimique de la couche adsorbée.

La variation de l'énergie libre à volume, température et surface constants s'écrit :

$$df_a = n_g.d\mu_g + \mu_g.dn_g + n_a.d\mu_a + \mu_a.dn_a + n_\ell.d\mu_\ell + \mu_\ell.dn_\ell + d\sigma_S - V.dP \qquad (III.49)$$

Mais les potentiels chimiques des phases gazeuse et liquide, le nombre de molécules dans la phase vapeur et la pression d'équilibre de cette même phase sont constants. D'où, il vient :

$$df_a = n_a.d\mu_a + \mu_a.dn_a + \mu_\ell.dn_\ell + d\sigma_S \qquad (III.50)$$

ou encore, puisque : $dn_a = - dn_\ell$:

$$df_a = n_a.d\mu_a + \mu_a.dn_a - \mu_\ell.dn_a + d\sigma_S \qquad (III.51)$$

Le travail nécessaire à la formation d'une couche d'adsorption en équilibre avec la vapeur saturée est donc :

$$\Delta f_a = \int_0^{n_a^\circ \mu_a} d(n_a \mu_a) - \mu_\ell \int_0^{n_a^\circ} dn_a + \int_{\sigma_{S^\circ}}^{\sigma_{n_a^\circ}} d\sigma \qquad (III.52)$$

où n_a° et μ_a° sont le nombre de molécules et le potentiel chimique de la couche d'adsorption à la saturation.
Mais, à l'équilibre, on a :

$$\mu_a^\circ = \mu_g^\circ = \mu_\ell$$

D'où il vient :

$$\Delta f_a = \sigma_{n_a^\circ} - \sigma_{S^\circ} = \sigma_{SV^\circ} - \sigma_{S^\circ} \qquad (III.53)$$

Mais, d'autre part, Δf_a s'écrit :

$$\Delta f_a = q_a - T.\Delta s_a \qquad (III.54)$$

où q_a est la quantité de chaleur qu'échange le système avec l'extérieur dans cette étape d'adsorption,

Δs_a, la variation d'entropie correspondante.

La chaleur d'adsorption, dégagée et mesurée dans un calorimètre, s'écrit donc :

$$q_a = \sigma_{SV^\circ} - \sigma_{S^\circ} + T.\Delta s_a \qquad (III.55)$$

Elle est égale au travail superficiel dû à l'abaissement de l'énergie de surface, diminué par le terme entropique d'adsorption.

La mesure calorimétrique de l'abaissement de l'énergie de surface dans ce système est donc soumis à une incertitude concernant la valeur du terme entropique Δs_a. Cette incertitude ne sera levée que lorsqu'on pourra négliger ce terme entropique ; nous verrons plus loin dans quelles conditions.

Par contre l'abaissement de l'énergie de surface peut-être calculée à partir de l'isotherme de Gibbs :

$$d\sigma = - \Gamma.d\mu = - \frac{n_a}{O} d\mu = - \frac{\Theta}{a^2} d\mu \qquad (III.56)$$

où Γ est la densité de molécules adsorbées,
a^2, l'aire d'une molécule adsorbée,
O, la surface de l'adsorbat (1 cm^2),
Θ, le degré de recouvrement.

L'intégration de l'équation de Gibbs nécessite la connaissance de la variation du potentiel chimique de la couche adsorbée lors de l'adsorption. Elle est possible dans les cas particuliers de l'adsorption en monocouche suivant les modèles de LANGMUIR et FRUMKIN-FOWLER (définis Chap. VII).

L'isotherme d'adsorption résulte de la condition d'équilibre de la phase adsorbée avec la phase vapeur (Chap. VII) :

$$\mu_a(\Theta) = \mu_g = \mu_c^\circ + \Delta\mu \qquad \text{(III.57)}$$

où μ_c° est le potentiel chimique de la substance propre de l'adsorbat considéré comme un cristal infini
et $\Delta\mu$, la sursaturation.

Si la vapeur est un gaz parfait, la sursaturation s'écrit :

$$\Delta\mu = kT \operatorname{Ln} \frac{P}{P_o} \qquad \text{(III.58)}$$

où P est la pression de la vapeur en équilibre avec la couche adsorbée.

Une variation infinitésimale du potentiel chimique de la couche adsorbée s'écrit :

$$d\mu_a = d(\Delta\mu) = kT \frac{dP}{P} \qquad \text{(III.59)}$$

ou, en multipliant par Θ les membres de l'équation précédente (Eq. III.59) et en faisant apparaître $d\Theta$ dans le dernier membre :

$$\Theta . d\mu_a = kT \cdot \frac{\Theta}{P} \cdot \frac{dP}{d\Theta} \cdot d\Theta \qquad \text{(III.60)}$$

L'équation intégrée de l'isotherme de Gibbs prend alors la forme :

$$\sigma_{SV} = \sigma_{S^\circ} - \frac{kT}{a^2} \int_0^\Theta \frac{\Theta}{P} \cdot \frac{dP}{d\Theta} \cdot d\Theta \qquad \text{(III.61)}$$

La connaissance de l'équation de l'isotherme d'adsorption $P(\Theta)$ permet de calculer σ_{SV}.

Ainsi la considération de l'isotherme de Langmuir :

$$P = A \frac{\Theta}{1 - \Theta} \qquad \text{(III.62)}$$

conduit à l'équation de SZYSZKOWSKI :

$$\sigma_{SV} = \sigma_{S^\circ} - \frac{kT}{a^2} \operatorname{Ln} (1 - \Theta) \qquad \text{(III.63)}$$

Cependant le tracé d'une isotherme permet toujours de calculer l'abaissement de l'énergie interfaciale par intégration numérique.

Signalons ici les travaux de HALL et HACKERMAN qui tracent les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sur la calcite à 15°C et à 25°C, à partir de mesuresvolumétriques [50]. Ces auteurs, utilisant un traitement proposé par LIVINGSTONE [51], [52] et dont nous parlons plus loin, calculent par intégration numérique l'abaissement de l'énergie interfaciale à ces deux températures et en déduisent l'énergie d'adhésion correspondante en supposant que l'eau mouille parfaitement la calcite. Ils obtiennent les valeurs suivantes exprimées en ergs/cm^2 :

à 15°C	$\sigma_{S^\circ} - \sigma_{SV^\circ} = 208$	$\sigma_{S^\circ} - \sigma_{SL} = 281$	$\beta = 355$
à 25°C	$\sigma_{S^\circ} - \sigma_{SV^\circ} = 186$	$\sigma_{S^\circ} - \sigma_{SL} = 258$	$\beta = 330$

Il convient de remarquer que c'est à partir des valeurs des angles de contact données dans la littérature que BOYD et LIVINGSTONE concluent que l'eau mouille parfaitement les surfaces solides polaires. Or si l'on en croit LOMAN et ZWIKKER [47], l'eau mouille imparfaitement la calcite !

GAMMAGE et GREGG tracent également les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C sur la calcite par mesures gravimétriques [53]. Dans le cas de calcite précipitée, l'isotherme est analogue à celle obtenue par HALL et HACKERMAN. Dans le cas de calcite broyée, les isothermes dévient vers les quantités adsorbées par unité d'aire élevée dès que la monocouche sur la surface directement accessible est complète ; cette déviation est d'autant plus importante que le temps de broyage est plus long.

Discussion

Essayons d'apprécier les valeurs que peut prendre l'énergie de surface du solide σ_{S° à la suite de l'adsorption de la vapeur du liquide à la saturation. La quantité adsorbée et, par conséquent, l'abaissement de l'énergie de surface du solide dépendent évidemment du travail de désorption des molécules de la couche sur le support. Cependant, on peut discuter du problème, avec une bonne approximation, en termes de mouillage de la substance volumique de l'adsorbat sur le solide. Trois cas sont à distinguer :

- L'adsorbat mouille imparfaitement le support.

Dans ces conditions, la couche d'adsorption à la saturation est une couche diluée et l'abaissement de σ_S calculé à partir de l'équation intégrée de l'isotherme de Gibbs (Eq. III.61) ne doit pas être considérable.

- L'adsorbat mouille plus que parfaitement le support.

Dans ces conditions, l'adsorbat donne déjà des couches condensées à la sous-saturation de façon qu'à la saturation la surface de l'adsorbant se trouve couverte d'un véritable film de la substance de l'adsorbat et l'augmentation de l'épaisseur de la couche ne s'arrête que lorsque les forces entre les molécules de la couche supérieure avec les couches sous-jacentes sont devenues égales aux forces entre les molécules de la phase volumique de l'adsorbat.

On peut donc écrire que la variation de l'énergie libre du système, à la suite de l'adsorption, est devenue égale à :

$$\Delta f_a = \Delta\sigma = \sigma_L + \sigma_{SL} - \sigma_{S^\circ} \qquad \text{(III.64)}$$

étant donné que la couche d'adsorption présente une énergie de surface égale à celle de la phase liquide infinie.

- L'adsorbat mouille parfaitement le support.

Il s'agit là d'un cas extrême dont le traitement est analogue au précédent. En effet, la formation d'une monocouche condensée à la saturation de la vapeur de l'adsorbat permet l'utilisation de l'équation précédente (Eq. III.64) puisque les forces adsorbat-adsorbant sont déjà égales aux forces entre les molécules propres de l'adsorbat.

Ces deux cas de mouillage parfait et plus que parfait sont particulièrement intéressants car ils aboutissent à la formation de couches condensées. Dans ces conditions, la variation d'entropie du système doit être négligeable par rapport au travail superficiel et la variation de l'énergie libre peut s'écrire avec une bonne approximation :

$$\Delta f_a = q_a = \sigma_L + \sigma_{SL} - \sigma_{S^\circ} \qquad \text{(III.65)}$$

Donc, dans les cas de mouillage parfait et plus que parfait, la variation de l'énergie de surface due à l'adsorption peut être mesurée directement par voie

calorimétrique, contrairement au cas de mouillage imparfait où la méconnaissance de l'entropie d'adsorption ne permet pas une telle mesure.

III.2.4.3. Variation de l'énergie libre due à la disparition de la vapeur de l'ampoule

L'entrée du liquide dans l'ampoule s'accompagne de la disparition de la vapeur à la pression saturante pour laquelle la variation d'énergie libre du système est (§ III.2.3.2.)

$$\Delta f_2 = P_o.V \qquad \text{(III.38)}$$

III.2.4.4. Variation de l'énergie libre due à l'immersion du solide recouvert d'une couche adsorbée

L'effet d'immersion proprement dit est différent suivant le type de couche d'adsorption préalablement formée.

Dans le cas d'un mouillage imparfait du solide par le liquide, la variation de l'énergie libre lors de l'immersion est :

$$\Delta f_i' = \sigma_{SL} - \sigma_{SV^\circ} = q_i' - T.\Delta s_i' \qquad \text{(III.66)}$$

où q_i' est la chaleur d'immersion,
$\Delta s_i'$, la variation de l'entropie lors de l'immersion.

On peut écrire avec une assez bonne approximation :

$$\Delta s_i' = - \Delta s_a$$

étant donné que la variation d'entropie lors de l'immersion correspond au remplacement d'une phase diluée (couche d'adsorption) par une phase condensée, à l'opposé de ce qui s'est produit dans l'étape 2. (Ceci est vrai en ce qui concerne les entropies de configuration, mais ne l'est pas en ce qui concerne les entropies de vibration ; cependant, ces dernières sont négligeables à la température ambiante).

Dans le cas d'un mouillage parfait ou plus que parfait, compte tenu du fait que le solide est déjà complètement couvert par un film de liquide, la variation de l'énergie libre s'écrit (§ III.2.3.3.) (Eq. III.41) :

$$\Delta f_i' = - \sigma_L = q_i' \qquad \text{(III.67)}$$

La variation d'entropie, dans ce cas, est nulle.

Avant de conclure, revenons brièvement sur le traitement proposé par LIVINGSTONE pour calculer l'énergie d'adhésion [51] et [52].

1) Le solide, initialement sous vide, adsorbe la vapeur jusqu'à la saturation ; la variation d'énergie libre correspondante est :

$$\Delta f_{i(SV^\circ)} = \sigma_{SV^\circ} - \sigma_{S^\circ} \qquad \text{(III.68)}$$

2) Le solide, recouvert de vapeur à la pression de vapeur saturante, est immergé dans le liquide ; la variation de l'énergie est alors :

$$\Delta f_{i(V^\circ L)} = \sigma_{SL} - \sigma_{SV^\circ} \qquad \text{(III.69)}$$

l'ensemble de ces deux processus correspond bien à une immersion du solide, initialement sous vide, dans le liquide, pour laquelle la variation de l'énergie libre est :

$$\Delta f_{i(SL)} = \Delta f_{i(SV^\circ)} + \Delta f_{i(V^\circ L)} = \sigma_{SL} - \sigma_{S^\circ} \qquad \text{(III.70)}$$

$\Delta f_{i(SV^\circ)}$ est déterminée à partir des isothermes d'adsorption de la vapeur, $\Delta f_{i(V^\circ L)}$ est calculée à partir de l'équation de Young "corrigée" (Eq. III.26) en supposant le mouillage du solide par le liquide parfait :

$$\sigma_{SL} - \sigma_{SV^\circ} = - \sigma_L \qquad \text{(III.71)}$$

mais, dans ces conditions, nous avons vu que $\Delta f_{i(SV^\circ)}$ s'écrit suivant l'équation III.64 et non plus suivant l'équation III.68.

De toutes manières, le traitement proposé n'est pas général.

III.2.4.5. Conclusion

Après avoir fait le bilan énergétique des différentes étapes, récapitulons la possibilité que nous donnent certaines d'entre elles quant à la mesure directe de l'énergie interfaciale.

La somme des variations des énergies pour les quatre étapes nous donne le même résultat que celui obtenu dans le cas d'une immersion directe (§ III.2.3.), indépendamment du type de l'adsorption. Ceci n'est pas inattendu puisqu'on part du même état initial pour arriver au même état final :

$$\Delta f_i = \Delta f_1 + \Delta f_a + \Delta f_2 + \Delta f_i'$$

Ainsi, dans le cas de l'adsorption d'une monocouche diluée, on peut écrire :

$$\Delta f_i = (\sigma_{SV^\circ} - \sigma_{S^\circ}) + (\sigma_{SL} - \sigma_{SV^\circ}) = \sigma_{SL} - \sigma_{S^\circ} \qquad (III.72)$$

La variation de l'énergie libre est égale avec une bonne approximation à la chaleur d'immersion grâce aux signes différents des entropies d'adsorption et d'immersion qui sont, par ailleurs, des grandeurs voisines.

Dans le cas de l'adsorption en multicouches condensées, on peut écrire :

$$\Delta f_i = (\sigma_{SL} + \sigma_L - \sigma_{S^\circ}) - \sigma_L = \sigma_{SL} - \sigma_{S^\circ} \qquad (III.75)$$

La variation de l'énergie libre totale est encore égale à la chaleur d'immersion car, dans ce cas, les entropies d'adsorption et d'immersion sont négligeables.

Donc, dans les deux cas, les grandeurs énergétiques interfaciales peuvent être déterminées par calorimétrie.

Par contre, l'utilisation de la seule adsorption pour la détermination de ces grandeurs ne semble possible que dans le cas de mouillage parfait ou plus que parfait. En effet la variation d'énergie libre s'écrit alors :

$$\Delta f_a = \sigma_L + \sigma_{SL} - \sigma_{S^\circ} \qquad (III.64)$$

Compte tenu de l'équation de Dupré (Eq. III.17), il vient :

$$\Delta f_a = 2\,\sigma_L - \beta \qquad (III.76)$$

La connaissance de l'énergie de surface du liquide donne directement accès à l'énergie d'adhésion β. La détermination expérimentale de Δf_a peut se faire soit à partir de l'intégration sur toute l'isotherme jusqu'à la saturation de la vapeur (Eq. III.61), soit par calorimétrie (Eq. III.65). Cependant, si on réalise l'adsorption par bris d'une ampoule scellée sous vide, il faut tenir compte de la chaleur d'évaporation du liquide (Eq. III.37).

Dans le cas d'un mouillage imparfait, l'utilisation de la seule adsorption pour la détermination de l'énergie interfaciale s'avère impossible et la division de l'immersion en différentes étapes est privée de sens. L'immersion directe (§ III.2.3.) est alors la seule méthode correcte.

CHAPITRE IV

MESURES DES CHALEURS D'IMMERSION DE LA CALCITE DANS L'EAU

IV.1. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

IV.1.1. CHALEUR D'IMMERSION DE LA CALCITE DANS L'EAU

Ainsi que nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, les seules mesures, à notre connaissance, des chaleurs d'immersion de la calcite dans l'eau sont celles de WADE et HACKERMAN [49]. Ces auteurs étudient des poudres de calcite broyée du commerce, pure (98,2 % $CaCO_3$; 1,2 % $MgCO_3$; 0,45 % SiO_2) et "ultra-pure", de surfaces spécifiques respectives 2,78 et 0,70 m^2/g. En utilisant un calorimètre de type adiabatique, ils déterminent les valeurs des chaleurs d'immersion de ces poudres dans l'eau en fonction de la température de dégazage des échantillons qui s'échelonne entre 100°C et 400°C (courbe d Fig. IV.10). Les valeurs de ces chaleurs sont identiques pour les deux types de poudres (ayant subi un même traitement thermique). Elles sont constantes et égales à 762 $ergs/cm^2$ dans un domaine de température de dégazage compris entre 120°C et 300°C. Pour les températures supérieures à 300°C, on note une augmentation de la valeur de la chaleur d'immersion traduisant une décomposition partielle du carbonate de calcium en oxyde.

Une valeur aussi élevée de la chaleur d'immersion nous fait penser que, si elle est effectivement vérifiée, c'est qu'elle comprend, en partie du moins, une chaleur de réaction chimique. Ceci revient à supposer que la calcite est superficiellement hydrolysée sous forme d'hydroxyde qui se transforme en oxyde lors du dégazage (la température de décomposition de la chaux est très inférieure à celle de la calcite ; à la pression d'une atmosphère, elle est de 585°C contre 900°C pour la calcite). Nous nous proposons donc de régénérer la surface du carbonate de calcium par un traitement des cristaux à l'anhydride carbonique.

IV.1.2. RECARBONATATION DE LA CALCITE DECOMPOSEE

Les différents auteurs qui ont étudié la décomposition et la recarbonatation du carbonate de calcium s'accordent pour dire que cette dernière n'est jamais totale. Il est vrai que ces auteurs considèrent une réaction chimique globale, c'est-à-dire volumique. Or, seule une réaction superficielle nous concerne. JOLIBOIS et BOUVIER montrent ainsi que la réabsorption de l'anhydride carbonique par du carbonate de calcium, préalablement dissocié, est impossible quantitativement, mais qu'elle dépend de l'état physique du produit initial [54]. Ainsi la recarbonatation est mieux réalisée pour le Spath d'Islande, broyé ou non, que pour le carbonate précipité à grande surface. Ce résultat peut paraître surprenant quand on sait que la calcite naturelle est plus difficile à décomposer que le carbonate précipité, mais il est expliqué par l'hypothèse de la formation d'une solution solide entre la chaux et le carbonate lors de la décomposition de ce dernier [55]. Pour SCHWOB, il semble que l'arrêt de la recarbonatation de la chaux soit due à une agglomération physique de grains très petits de chaux lors de la décomposition [56]. Mais ce dernier montre surtout l'influence de l'humidité (déjà mise en évidence par HACSPILL [57]) et celle d'une surpression d'anhydride carbonique, sur la recarbonatation. Ainsi, la même prise de calcite, préalablement décomposée -traitée dans un courant d'anhydride carbonique sec,est recarbonatée à 70 % -traitée dans un courant d'anhydride carbonique humidifié, est recarbonatée à 80 % -traitée sous une légère surpression d'anhydride carbonique humidifié, est recarbonatée à 92 %.

C'est à la lumière de ces résultats que nous entreprenons les mesures des chaleurs d'immersion de la calcite dans l'eau, en nous efforçant de très bien définir les surfaces étudiées :

- d'une part,par la donnée des caractéristiques des cristaux utilisés (type de cristaux : broyés ou non ; valeur de leur surface spécifique ...)

- d'autre part,par l'indication précise des traitements thermiques ou gazeux qu'on leur fait subir.

Dans cet ordre d'idée, WADE et HACKERMAN citent le cas spécifique dans l'éventail des valeurs des chaleurs d'immersion de la silice dans l'eau, trouvées dans la littérature (de 200 à 800 ergs/cm^2!) [48]. Ils concluent que, les travaux des différents auteurs ne pouvant être mis en cause, un tel éventail de valeurs ne s'explique que par des propriétés de surface des produits utilisés suffisamment différentes.

IV.2. MATERIAUX

Nous utilisons les poudres de calcite broyée et non broyée dont nous avons donné les caractéristiques dans les paragraphes II.3.1.2. et II.3.2.2., respectivement.

Le liquide d'immersion est la même eau distillée que celle utilisée pour la fabrication des cristaux (§ II.3.1.1.).

IV.3. APPAREILLAGE

Il est constitué de l'appareil de traitement des poudres et du microcalorimètre.

IV.3.1. APPAREIL DE TRAITEMENT (Fig. IV.1)

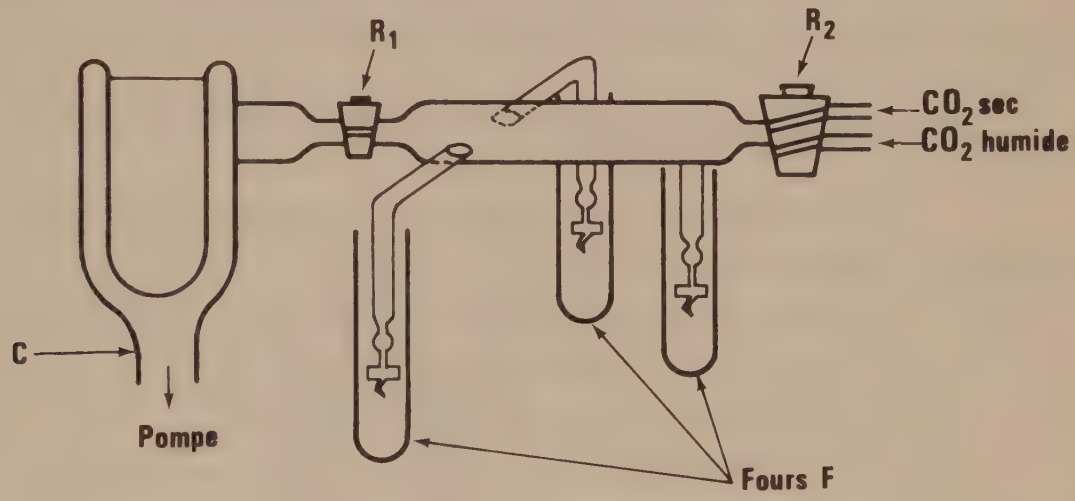


Fig. IV.1 : Schéma de l'appareil de traitement des poudres

Les poudres sont placées dans des ampoules en verre qui ont la forme indiquée dans la figure IV.2, afin d'atténuer au maximum le travail de rupture lors de l'immersion et d'obtenir le meilleur mouillage de la poudre car l'eau doit traverser complètement le compartiment a avant de remplir la boule b. La longueur du tube entre les deux chambres a pour but d'éviter un chauffage non contrôlé des cristaux lors de la soudure des ampoules sur leur bâti à vide ou lors de leur scellement.

En effet, les ampoules, au nombre de trois, préalablement remplies, sont soudées aux trois bras d'un bâti à vide, en verre, qui se fixe sur une

pompe à diffusion de mercure par l'intermédiaire d'un col rodé C. Les poudres peuvent ainsi être dégazées sous des pressions de l'ordre de 10^{-6} Torr. Elles peuvent, de plus, être traitées thermiquement au moyen de petits fours mobiles et indépendants qui peuvent coulisser le long des bras du bâti. L'enceinte en verre se termine par un robinet à trois voies R_2 qui permet ou son isolation, ou le passage d'un courant d'anhydride carbonique. Ce dernier est soit humidifié par barbotage dans de l'eau distillée, soit séché par traversée d'une colonne remplie de chlorure de calcium.

Pour ces traitements gazeux, on utilise un anhydride carbonique très pur à 99,998 % (CO_2 N 48).

Enfin un robinet R_1 permet d'isoler l'enceinte en verre du système de pompage.

Après traitements, les ampoules sont scellées et soudées à une baguette de verre qui permet de commander le début de l'expérience d'immersion.

IV.3.2. MICROCALORIMETRE

Le calorimètre utilisé est le calorimètre TIAN-CALVET, qui est un appareil à flux quasi-isotherme.

On peut en distinguer trois parties :

- la cellule d'immersion,
- le récipient calorimétrique,
- le thermostat.

IV.3.2.1. Cellule d'immersion (Fig. IV.2)

Le phénomène calorifique à étudier est produit dans une cellule cylindrique C, en acier inoxydable et dont le diamètre est faible (ϕ = 16) par rapport à la hauteur (h = 80). Cette cellule est fermée par un bouchon en "Teflon", vissé et muni d'un petit trou (ϕ = 3) laissant coulisser la baguette de verre soudée à l'ampoule d'immersion. Elle est mobile afin de pouvoir être préparée à l'extérieur du calorimètre. Enfin, elle peut glisser à frottement doux dans une douille fixe D, en cuivre, de faible épaisseur et recouverte d'une très mince couche d'isolant électrique (Fig. IV.3).

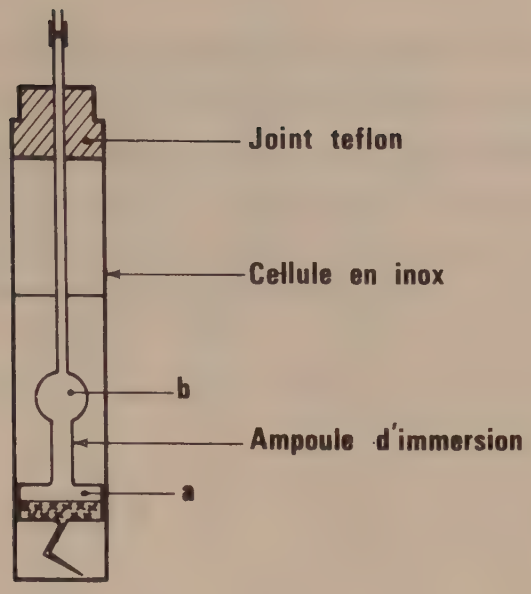


Fig. IV.2 : Schéma de l'ampoule d'immersion et de la cellule d'un microcalorimètre TIAN-CALVET

IV.3.2.2. Récipient calorimétrique (Fig. IV.3)

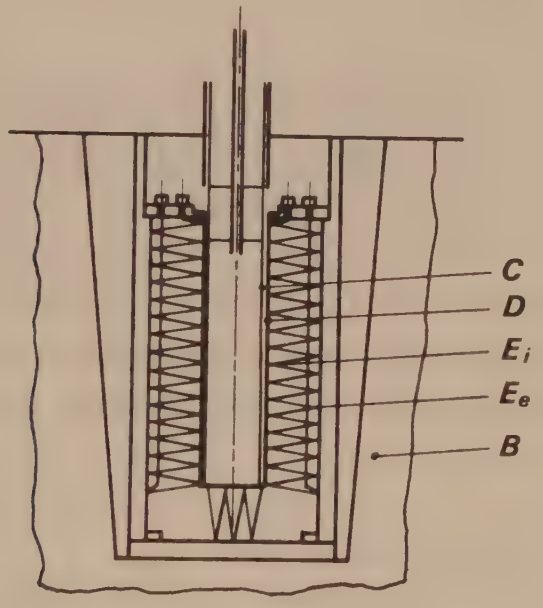


Fig. IV.3 : Schéma du récipient calorimétrique d'un microcalorimètre TIAN-CALVET

La surface de la douille constitue l'enceinte interne E_i du récipient calorimétrique. L'enceinte externe E_e est cylindrique intérieurement et tronconique extérieurement, afin d'assurer un excellent contact thermique du récipient avec le bloc isotherme, en aluminium, B.

La paroi interne du récipient calorimétrique est entourée de soudures thermoélectriques identiques, présentant entre elles les mêmes intervalles. Les couples égaux, normaux à la paroi du récipient calorimétrique, sont en très grand nombre de telle sorte que la petite portion de paroi occupée par chacun d'eux peut être considérée comme étant à température uniforme. Dans ces conditions, la force électromotrice de la pile thermoélectrique ainsi constituée est toujours proportionnelle au flux total de chaleur perdue par l'enceinte interne, quelle que soit la distribution des températures sur la surface ou à l'intérieur de cette enceinte.

Cette pile thermoélectrique a donc deux rôles :

- C'est un chemin thermique qui permet de rendre la cellule isotherme en la maintenant à la température du thermostat ; il élimine notamment les gradients axiaux de température.

- C'est un détecteur de grande sensibilité puisqu'une différence de température de 10^{-4}°C entre les enceintes interne et externe engendre un balayage de toute la plage d'enregistrement lorsqu'on travaille en grande sensibilité (1/1).

Chaque récipient calorimétrique est monté en opposition avec un récipient identique, maintenu à la même température, afin que les variations éventuelles de température du thermostat n'affectent pas la ligne de base de l'enregistrement. On montre,en effet,que dans un tel montage appelé "différentiel", la force électromotrice totale est indépendante des variations de la température de l'enceinte externe. Ce montage comporte l'obligation d'égaliser, à chaque instant, les températures des deux enceintes externes. Cette condition est réalisée par la géométrie du thermostat.

IV.3.2.3. Thermostat (Fig. IV.4)

Les récipients calorimétriques sont en nombre pair et disposés, dans le bloc isotherme en aluminium B, symétriquement par rapport à un plan diamétral. Ce bloc B est placé entre les grandes bases de deux troncs de cône identique T et T'. Les petites bases de ces derniers s'appuient symétriquement sur les bases d'un cylindre métallique E, coaxial, de forte épaisseur et entourant le bloc. Enfin, un thermostat à enceintes multiples aussi parfait que possible enveloppe le cylindre E.

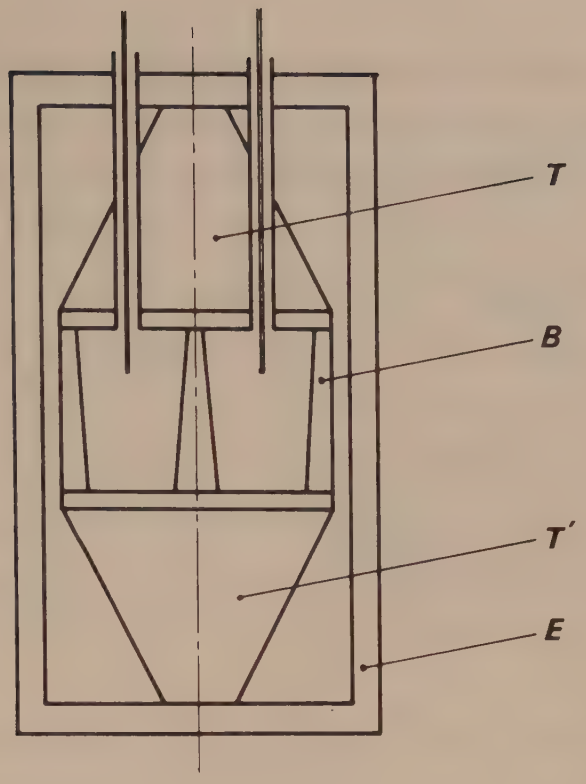


Fig. IV.4 : Schéma du thermostat d'un microcalorimètre TIAN-CALVET

Les perturbations thermiques latérales sont ainsi transformées en perturbations verticales équiréparties entre les deux récipients jumelés : en effet, une perturbation latérale est d'abord étalée par les enceintes multiples, diffusée dans le cylindre à paroi épaisse et conduite symétriquement par les troncs de cône vers les récipients jumelés.

Les pertes par conduction, enfin, sont éliminées par l'emploi de deux baguettes de verre identiques dans les deux thermopiles.

IV.4. MESURE DES CHALEURS D'IMMERSION

IV.4.1. EFFET THERMIQUE MESURE DANS L'EXPERIENCE D'IMMERSION

L'ampoule contenant la poudre est placée dans la cellule d'immersion à moitié remplie d'eau distillée de telle sorte que la pointe affleure le fond de la cellule (Fig. IV.2). Le système ainsi constitué est alors placé dans le récipient calorimétrique. Nous avons vu que la cellule est fermée par un bouchon de"Teflon"muni d'un trou axial ménageant le passage sans frottement de la

baguette qui permet de commander le début de l'expérience ; elle n'est pas, de ce fait, étanche. L'eau est donc surmontée d'un espace où elle se trouve en équilibre avec sa vapeur à la pression de vapeur saturante P_o, mais où se trouve également de l'air, la pression totale à la surface du liquide étant égale à la pression atmosphérique P_A.

L'expérience d'immersion consiste à briser, une fois l'équilibre thermique atteint, la pointe fragile, par action sur la baguette de verre, afin de provoquer l'entrée du liquide dans l'ampoule et à mesurer l'effet thermique produit $Q_{i\ exp}$.Cet effet thermique comprend, outre la chaleur d'immersion Q_i , le travail du bris de l'ampoule W, le travail de l'air qui remplace dans la cellule l'eau entrée dans l'ampoule et l'enthalpie de vaporisation de l'eau, si l'on néglige la chaleur de mouillage du verre par l'eau [58] :

$$Q_{i\ exp} = Q_i + \Delta H_{vap} \frac{P_o}{RT} V - V.P_A - W \qquad (IV.1)$$

Les trois derniers termes du second membre de cette équation sont mesurés à partir d'expériences à blanc, c'est-à-dire avec des ampoules vides et de différents volumes.

IV.4.2. MESURE CALORIMETRIQUE

Les bornes externes des deux thermopiles montées en opposition sont reliées à un galvanomètre. Les résistances du galvanomètre et des thermopiles étant rigoureusement constantes, on mesure sur le galvanomètre un courant d'une intensité, qui peut être très faible (de l'ordre du nano-ampère), directement proportionnelle à la tension aux bornes des thermopiles donc au flux thermique. L'enregistrement de ce courant (sur un enregistreur muni d'un suiveur de spot) constitue un thermogramme dont l'intégration permet d'obtenir la quantité de chaleur produite dans la cellule. En effet, cette quantité de chaleur produite $Q_{i\ exp}$ est proportionnelle à l'aire $A_{i\ exp}$ du signal. Il suffit donc d'envoyer dans une résistance d'étalonnage un courant connu pendant un temps déterminé. Si Q_o est la quantité de chaleur créée par effet Joule et A_o, l'aire du signal correspondant, il vient :

$$Q_{i\ exp} = Q_o \frac{A_{i\ exp}}{A_o}$$

IV.4.3. ETALONNAGE (Fig. IV.5)

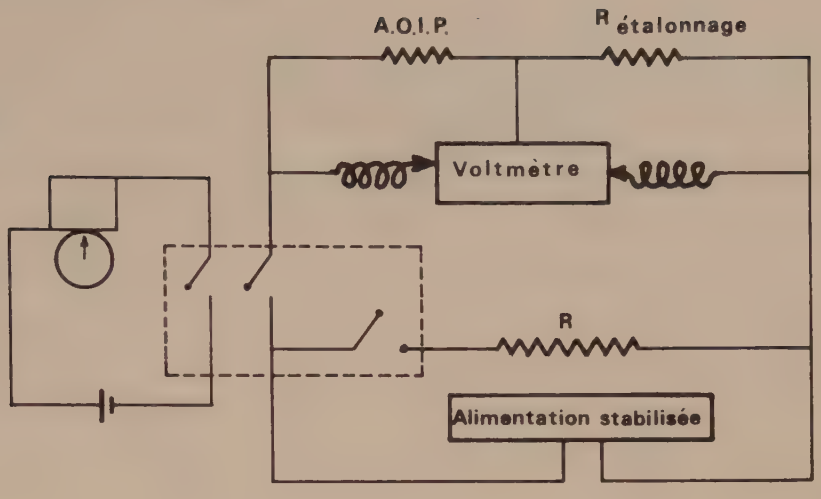


Fig. IV.5 : Schéma de principe du montage d'étalonnage pour la mesure des chaleurs d'immersion

On mesure la tension V aux bornes d'une résistance d'étalonnage située dans la cellule témoin et la tension v aux bornes d'une résistance étalon A.O.I.P. de 10 Ω reliée en série pour déterminer l'intensité du courant. Ces tensions sont connues avec une précision du millième. Le temps de passage du courant est déterminé au centième de seconde. On obtient :

$$Q_o = V \cdot \frac{v}{10} \cdot t$$

Pour un bon étalonnage, il faut :

- d'une part, placer la cellule témoin dans la thermopile que l'on utilise pour les immersions,
- d'autre part, créer un effet Joule qui donne un signal sensiblement identique à celui de l'immersion.

Dans toutes nos mesures, les aires des signaux sont intégrées à l'aide d'un planimètre.

IV.4.4. DETERMINATION DES TERMES CORRECTIFS (Fig. IV.6)

Une quinzaine d'ampoules vides et de différents volumes dans lesquelles a été établie une pression de l'ordre de 10^{-6} Torr sont introduites successivement dans le calorimètre.

L'effet thermique mesuré s'écrit :

$$Q_{i\ corr} = \Delta H_{vap} \frac{P_o}{RT} V - V.P_A - W \qquad (IV.2)$$

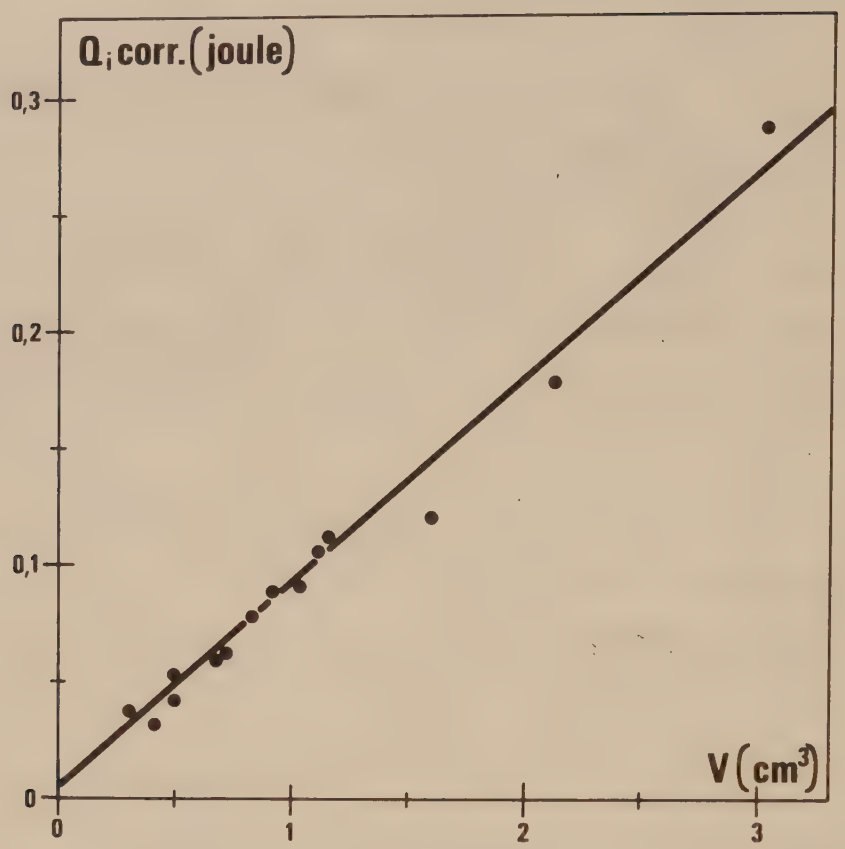


Fig. IV.6 : Effet thermique mesuré en fonction du volume, lors d'expériences à blanc

En traçant la courbe $Q_{i\ corr} = f(V)$, on vérifie que l'on obtient effectivement une droite dont on peut déterminer l'ordonnée à l'origine W (chaleur de bris d'ampoule) et la pente α. Le volume V est mesuré par pesée de l'ampoule avant et après immersion.

Si l'on exprime les chaleurs d'immersion en Joule et les volumes en cm^3, le terme de correction peut s'écrire :

$$Q_{i\ corr} = - 0,087\ V - 0,005 \qquad (IV.3)$$

IV.4.5. CHOIX D'UNE SENSIBILITE

En shuntant le galvanomètre avec une résistance variable, nous avons la possibilité d'opérer avec les sensibilités $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{1}$ correspondant à des

déplacements respectifs de la ligne de base de l'enregistrement de 0,013, 0,026, 0,063 et 0,130 mm par microwatt.

L'avantage d'opérer à petite sensibilité est d'avoir des termes correctifs relativement plus faibles. En effet, nous opérons à hauteur de signal constante ; nous devons donc utiliser, pour une plus petite sensibilité, une masse de produit plus grande et, par conséquent, un volume plus grand ; mais le volume mort de l'ampoule n'est pas augmenté dans le rapport des effets thermiques car il est constitué, en partie, du terme à peu près constant que représente le volume de la chambre b de l'ampoule d'immersion (Fig. IV.2). Ainsi, dans le cas des cristaux broyés, les termes correctifs représentent à peu près 5 %, 8 %, 10 % et 12 % des chaleurs d'immersion mesurées avec les sensibilités respectives $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{1}$. Ils ne sont donc pas très importants et ils sont, de toutes manières, évalués.

Les inconvénients majeurs d'opérer à de petites sensibilités résident :

- d'une part, dans la consommation d'une grande quantité de produit. (Avec la sensibilité $\frac{1}{10}$, il faut opérer avec des masses de cristaux broyés de l'ordre de 1,5 g ; or, nous avons vu combien la synthèse des cristaux est longue !) ;
- d'autre part, dans la non-homogénéité des traitements thermiques et gazeux.

Nous choisissons d'opérer en pleine sensibilité ($\frac{1}{1}$), avec des masses de produits faibles, environ :

- 225 mg dans le cas de cristaux broyés,
- 750 mg dans le cas de cristaux non broyés.

Dans ces conditions, les effets thermiques mesurés sont de l'ordre de 0,5 Joule pour le premier type de cristaux et de 0,3 Joule pour le second.

IV.5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous considérons successivement le cas des cristaux broyés et celui des cristaux non broyés. Toutes les mesures des chaleurs d'immersion sont réalisées à 25°C ± 0,1°C. En règle générale, chaque valeur donnée dans ce chapitre est la moyenne de trois mesures. Certains points particuliers peuvent, cependant,

être représentatifs d'une valeur moyenne de six mesures. Enfin les étalonnages sont faits avant et après chaque série de mesures.

IV.5.1. CAS DES CRISTAUX BROYES

IV.5.1.1. Chaleur d'immersion de la calcite

Six échantillons de calcite sont dégazés pendant huit heures, à 200°C, sous une pression inférieure à 10^{-5} Torr. La valeur obtenue de la chaleur d'immersion, rapportée à l'unité d'aire, est :

$$q_i = 964 \text{ ergs/cm}^2$$

Une valeur aussi élevée de la chaleur d'immersion trouve son explication dans les deux considérations suivantes :

1.) La surface de la calcite est complètement dénaturée par le broyage. Elle possède un grand nombre de liaisons, tournées vers l'extérieur,rompues. La réactivité de la calcite broyée vis-à-vis de l'eau est donc très élevée.

2) La surface est, sans doute, hydrolysée et, dans la valeur de la chaleur d'immersion, entre une chaleur de réaction chimique de l'eau sur la chaux vive produite lors du dégazage.

Ces deux hypothèses ne sont pas exclusives et nous nous proposons de vérifier la première d'entre elles par l'étude de l'influence de la température et du temps de dégazage sur la valeur de la chaleur d'immersion.

IV.5.1.2. Influence de la température et du temps de dégazage

Nous traçons sur le même graphique, les courbes des chaleurs d'immersion de la calcite en fonction de la température de dégazage (réalisé sous une pression voisine de 10^{-5} Torr) (Fig. IV.7) :

a) pour un temps de dégazage de 8 heures (courbe a),
b) pour un temps de dégazage de 16 heures (courbe b),
c) pour un temps de dégazage de 24 heures (courbe c)

ainsi que la courbe obtenue par WADE et HACKERMAN [49] (courbe d).

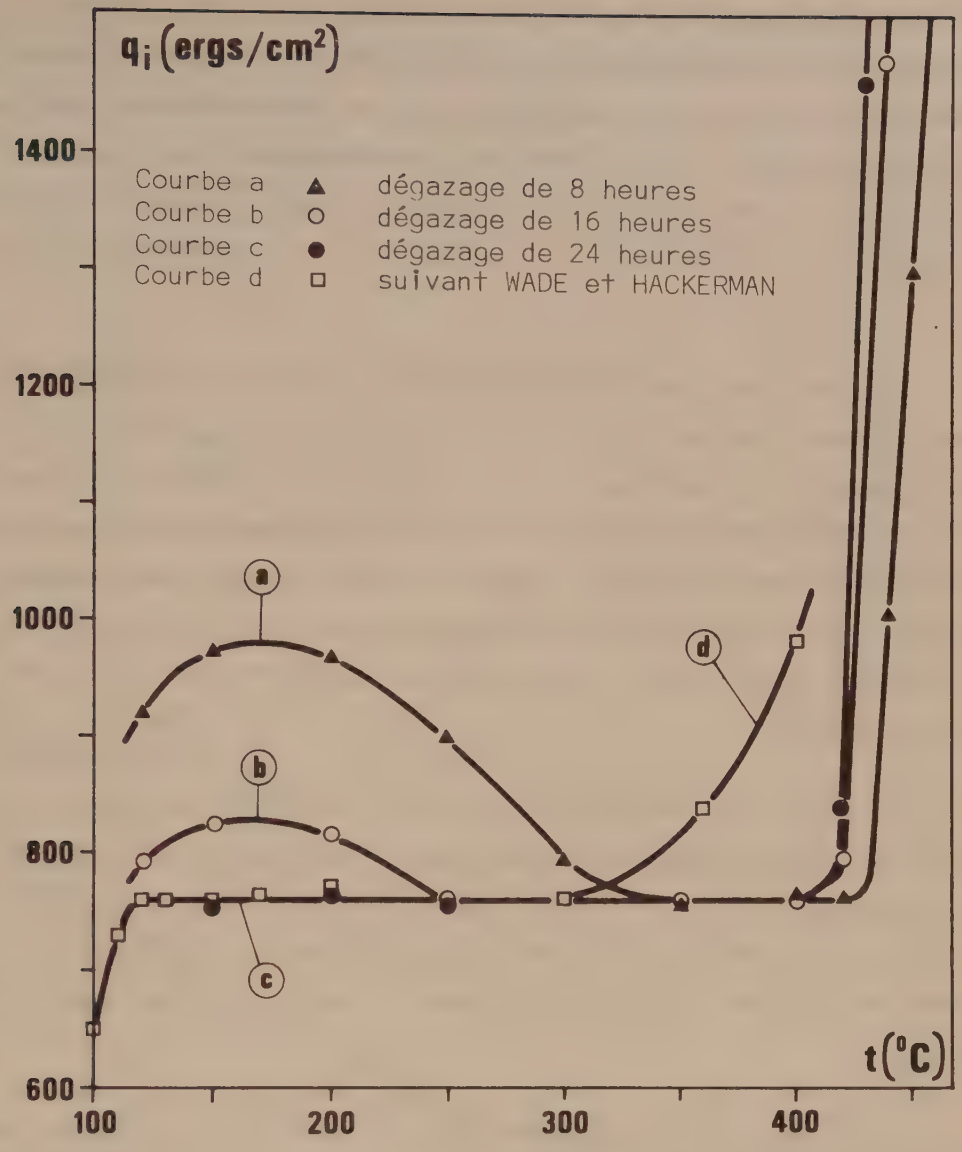


Fig. IV.7 : Influence de la température et du temps de dégazage sur la chaleur d'immersion de la calcite broyée, non prétraitée

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

1) Pour une température inférieure à 150°C, les valeurs des chaleurs d'immersion présentent un abaissement dû aux dernières traces d'eau non désorbée (courbes a et b). Pour WADE et HACKERMAN, cette chute apparaît en-dessous de 120°C, ce qui laisse supposer la réalisation d'un dégazage sous une pression inférieure.

2) Pour une température comprise entre 150°C et 300°C, la valeur de la chaleur d'immersion est élevée (964 ergs/cm² pour une température de 150°C à 200°C) ; mais elle l'est d'autant moins que le temps de dégazage est plus long. Pour un temps de dégazage de 24 heures, nous obtenons une valeur de la chaleur

constante avec la température et égale à 760 ergs/cm^2. A ce moment, la courbe c coïncide avec celle tracée par WADE et HACKERMAN (courbe d). On peut penser que la surface de la calcite qui, après le broyage, présente des faces non cristallographiques est, après ces traitements, partiellement (courbes a et b) ou totalement (courbe c) restructurée. Elle présente alors un mélange de faces non cristallographiques et de faces K (courbes a et b) ou uniquement des faces K (courbe c).

3) Pour une température comprise entre 300°C et 420°C, la valeur de la chaleur d'immersion est constante et égale à 760 ergs/cm^2 quel que soit le temps de dégazage. Un chauffage à haute température crée une restructuration de la surface en transformant les faces non cristallographiques (de broyage) en faces de non-équilibre (faces K) ; mais le palier obtenu est caractéristique d'une valeur minimale de la chaleur d'immersion de la calcite correspondant à un état standard, pour lequel la surface de la calcite est vraisemblablement recouverte de chaux.

4) Pour une température supérieure à 420°C, les courbes présentent un coude marqué et une montée d'autant plus rapide de la chaleur d'immersion que le temps de dégazage est plus long, traduisant ainsi une décomposition volumique de la calcite. Pour WADE et HACKERMAN, cette décomposition apparaît dès 350°C, ce qui confirme que ces auteurs ont travaillé sous des pressions de dégazage inférieures.

Nous nous proposons maintenant de vérifier que la surface de la calcite est hydrolysée et, pour cela, nous étudions l'influence d'un traitement des poudres à l'anhydride carbonique sur la valeur de la chaleur d'immersion.

IV.5.1.3. Influence d'un traitement à l'anhydride carbonique humide

Il semble souhaitable d'opérer en atmosphère humide pour créer une "solution bidimensionnelle" à la surface de la calcite favorable à une recarbonatation [56]. Dans un premier temps, l'anhydride carbonique, après passage dans un barboteur rempli d'eau distillée, est envoyé dans les ampoules et laissé là, sous une surpression de 100 g., pendant 24 heures. Dans un deuxième temps, c'est de l'anhydride carbonique sec qui est envoyé dans les ampoules afin d'entraîner l'eau. Au traitement gazeux des poudres suit un traitement thermique à 200°C, sous 10^{-5} Torr, pendant 8 heures. Nous obtenons ainsi une valeur de la chaleur d'immersion égale à q_i = 1000 ergs/cm^2.

L'effet n'est pas celui escompté, mais il n'est pas totalement inattendu car si la recarbonatation de la calcite, complètement décarbonatée, est catalysée par la présence d'eau, la décomposition de la calcite l'est également par suite de l'action hydrolysante de l'eau qui transforme le carbonate en hydroxyde :

$$CaCO_3 + H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + \uparrow CO_2$$

L'hydroxyde est ensuite décomposé lors du dégazage :

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaO + \uparrow H_2O$$

Cependant l'effet d'hydrolyse est d'autant plus atténué que le traitement à l'anhydride carbonique sec est plus long (Fig. IV.8). Nous nous proposons donc de réaliser un traitement à l'anhydride carbonique anhydre.

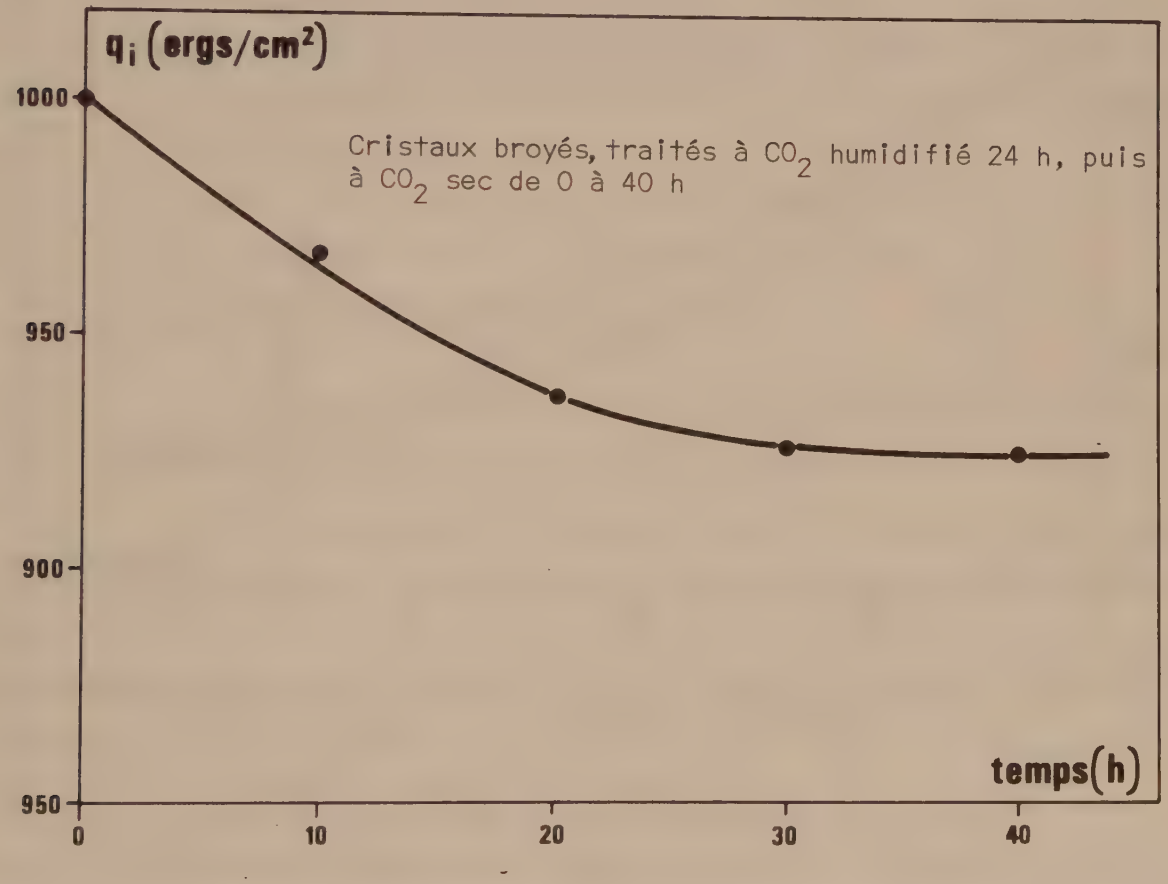


Fig. IV.8 : Influence d'un traitement à l'anhydride carbonique humidifié, suivi d'un traitement à l'anhydride carbonique sec, sur la chaleur d'immersion

IV.5.1.4. Influence d'un traitement à l'anhydride carbonique sec (Fig. IV.9)

L'anhydride carbonique, préalablement desséché, est laissé au contact des poudres, sous une surpression de 100 g, pendant des temps variant de 0 à 40 heures. Après traitement gazeux, la calcite est dégazée à 200°C sous une pression de 10^{-5} Torr, pendant 8 heures. La chaleur d'immersion décroît de sa valeur initiale de 964 ergs/cm^2 jusqu'à une valeur voisine de 920 ergs/cm^2 (courbe a). Un traitement à l'anhydride carbonique favorise donc la restructuration de la surface.

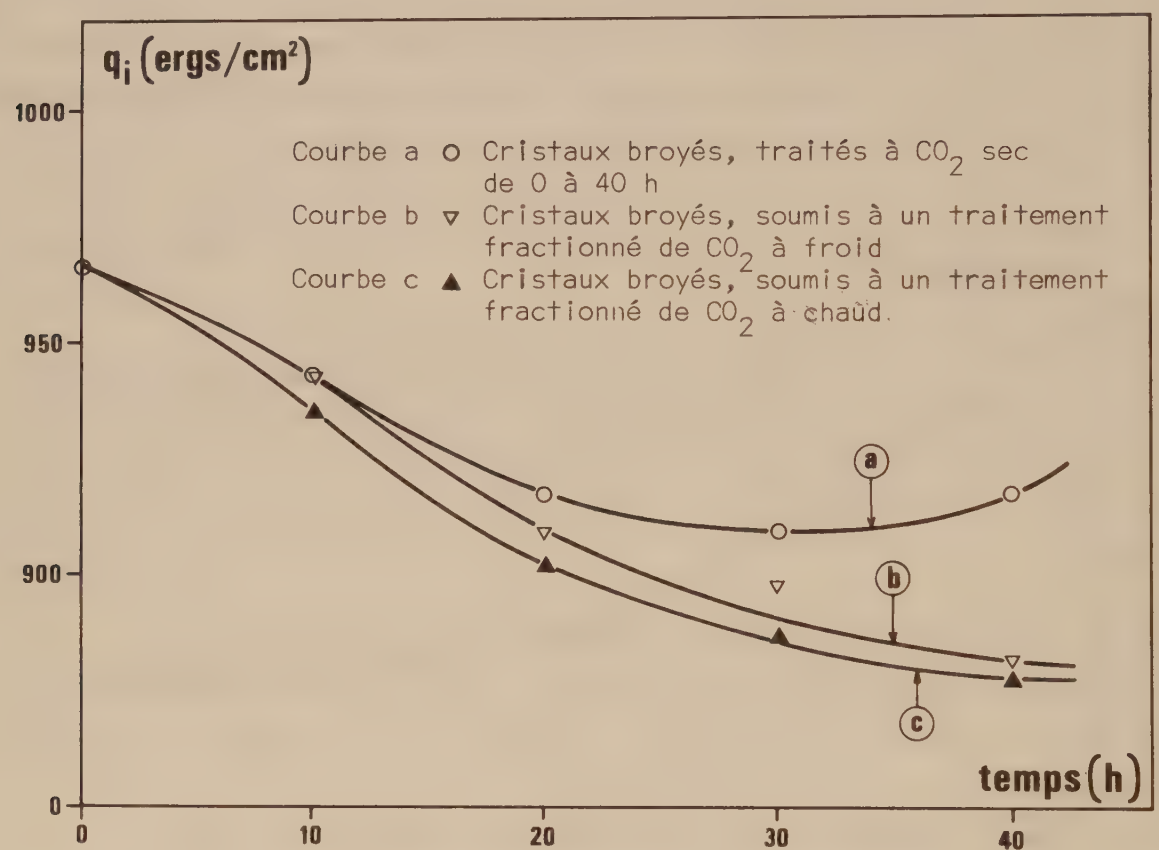


Fig. IV.9 : Influence de différents traitements à l'anhydride carbonique sec sur la chaleur d'immersion de la calcite broyée

Il est facile de supposer, alors, que la réalisation de plusieurs cycles de recarbonatation donnera une valeur de la chaleur d'immersion plus proche de 760 ergs/cm^2. Nous reprenons ainsi la même expérience que la précédente, mais en réalisant un traitement gazeux fractionné, c'est-à-dire en régénérant l'anhydride carbonique toutes les 10 heures. En opérant d'une part à température ambiante (courbe b), d'autre part à 120°C (courbe c), nous obtenons une

même valeur minimum de la chaleur d'immersion de 860 ergs/cm^2, pour un barbotage du gaz de quatre fois dix heures. Néanmoins, la restructuration due à une plus grande mobilité des molécules de la surface est plus facile à haute température qu'à basse température. Nous nous proposons de le vérifier en reprenant les deux cas types précédents, en faisant une étude en fonction de la température de dégazage.

IV.5.1.5. Influence de la température de dégazage dans le cas de la calcite prétraitée

Nous traçons sur le même graphique les courbes des chaleurs d'immersion en fonction de la température de dégazage (réalisé sous une pression voisine de 10^{-5} Torr, pendant 8 heures) (Fig. IV.10), dans les trois cas suivants :

a) La calcite ne subit aucun traitement gazeux, avant le dégazage (courbe a).
b) La calcite est soumise à un traitement, à chaud, d'anhydride carbonique sec, renouvelé toutes les 10 heures pendant 40 heures, puis elle est dégazée (courbe b).
c) La calcite est soumise au même traitement gazeux que le précédent mais à froid, puis elle est dégazée (courbe c).

On peut faire les remarques suivantes :

1) Les courbes sont distinctes pour une température de dégazage inférieure à 300°C et confondues pour une température supérieure.

2) Pour une température inférieure à 120°C, la calcite prétraitée ne subit pas d'abaissement dans la valeur de sa chaleur d'immersion (courbesb et c) comme c'est le cas pour la calcite non traitée (courbe a). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'anhydride carbonique n'est pas totalement désorbé lors du dégazage et qu'il se dissout dans l'eau lors de l'immersion ; or, sa chaleur de dissolution est exothermique (§ IV.6.1.2.).

3) Pour une température comprise entre 120°C et 300°C, la valeur de la chaleur d'immersion diminue avec la température et d'autant plus vite pour les poudres ayant subi un traitement gazeux, notamment à chaud.

4) Pour une température comprise entre 300°C et 420°C, on obtient le palier caractéristique, à 760 ergs/cm^2, d'une calcite dont la surface est structurée (faces K), mais sans doute hydrolysée.

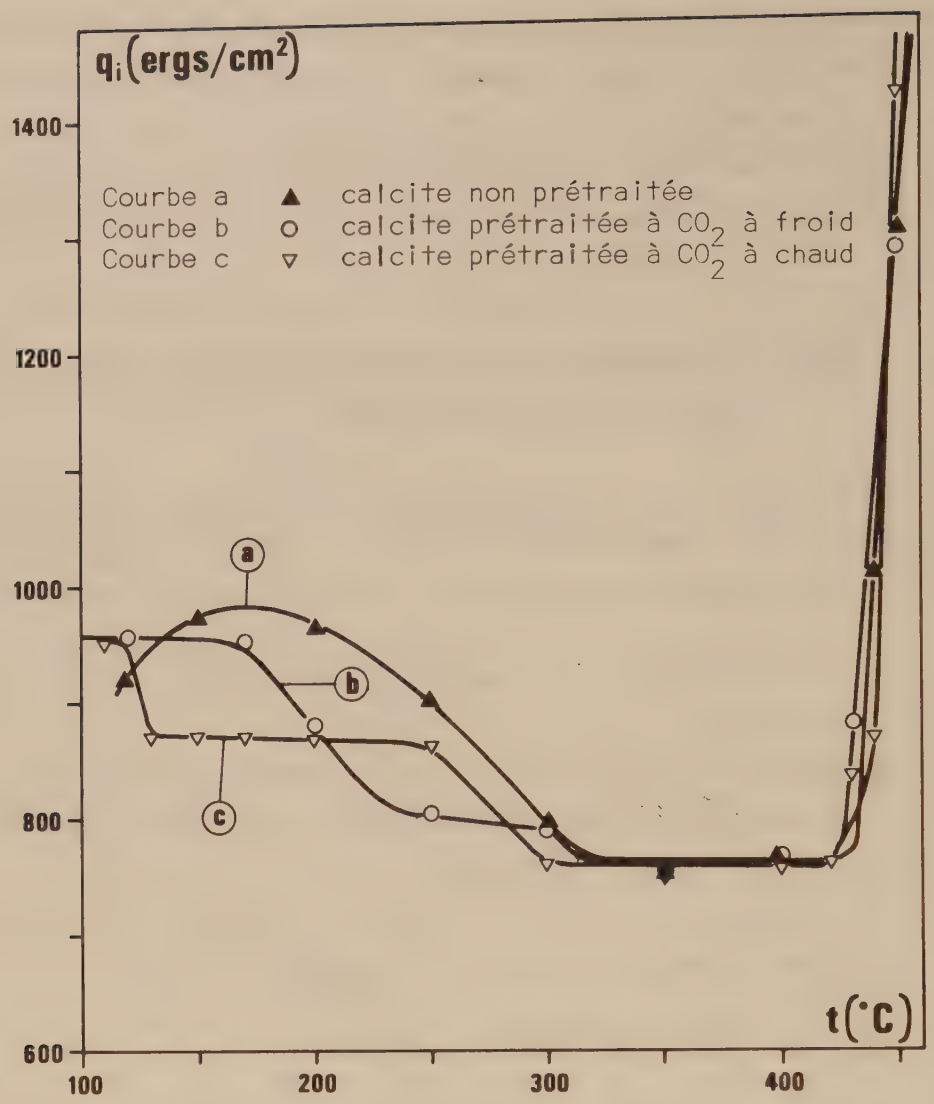


Fig. IV.10 : Influence de la température de dégazage sur la chaleur d'immersion de la calcite broyée, différemment prétraitée

5) A partir de 420°C, les courbes présentent un coude marqué traduisant la décomposition volumique de la calcite en chaux.

On peut donc réarranger la surface de la calcite soit par un traitement thermique, soit par un traitement à l'anhydride carbonique, mais, dans ce dernier cas, le réarrangement est moins complet. Il faut maintenant réaliser l'expérience qui consiste à restructurer la surface par un traitement thermique, puis à la recarbonater par un traitement à l'anhydride carbonique.

IV.5.1.6. Chaleur d'immersion de la calcite traitée thermiquement, puis à l'anhydride carbonique, et dégazée

Dans cette expérience, on se place dans les conditions de traitements des poudres, à la fois thermique et gazeux, qui donnent chacun des minima pour les valeurs des chaleurs d'immersion : la surface de la calcite est d'abord recuite par un traitement thermique à 350°C, sous 10^{-5} Torr, pendant 8 heures, puis elle est régénérée par un traitement fractionné (de quatre fois dix heures) d'anhydride carbonique desséché par passage dans un barboteur rempli de chlorure de calcium. Enfin, l'anhydride carbonique non fixé est désorbé à différentes températures, sous 10^{-5} Torr, pendant 8 heures. La considération de la courbe des valeurs des chaleurs d'immersion en fonction de la température, dont il faut noter que chaque point figuratif est représentatif de la moyenne de six mesures, amène aux constatations suivantes (Fig. IV.11) :

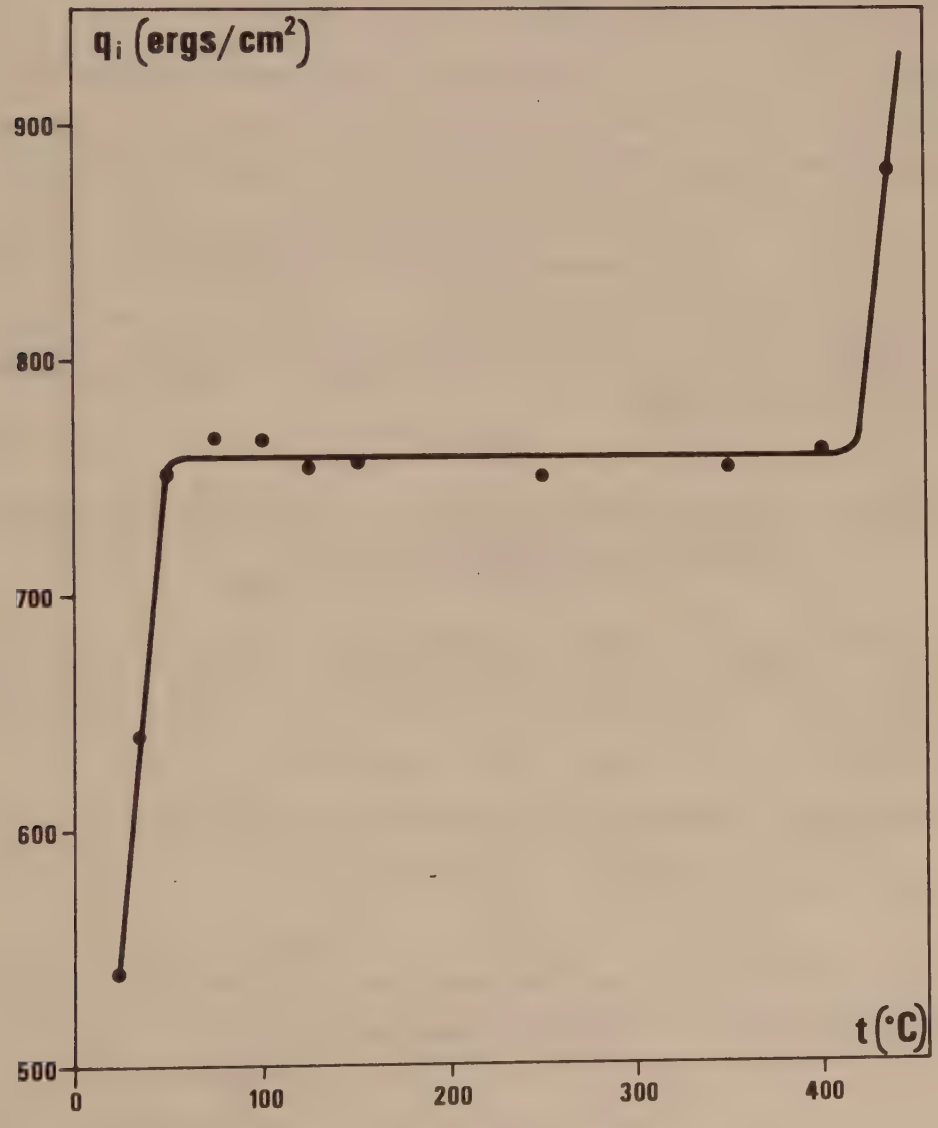


Fig. IV.11 : Influence de la température de dégazage sur la chaleur d'immersion de la calcite broyée et recarbonatée

1) Pour une température de dégazage inférieure à 50°C, il se produit un abaissement considérable de la valeur de la chaleur d'immersion qui est égale à 540 ergs/cm^2 pour un dégazage réalisé à température ambiante.

2) Pour une température de dégazage comprise entre 50°C et 420°C, la valeur de la chaleur d'immersion reste constante et égale à 760 ergs/cm^2.

3) Pour une température supérieure à 420°C, la courbe présente le coude caractéristique de la décomposition volumique de la calcite en chaux.

L'abaissement de la valeur de la chaleur d'immersion à 540 ergs/cm^2 est bien spécifique d'un traitement à l'anhydride carbonique, car si nous remplaçons ce dernier, dans le même traitement, par de l'azote très pur, également desséché, nous ne notons plus d'effet : la valeur de la chaleur d'immersion de poudres traitées thermiquement, puis sous un courant fractionné d'azote et dégazées à température ambiante est égale à 760 ergs/cm^2.

Par ailleurs, cet abaissement de la valeur de la chaleur d'immersion ne peut être dû à une réaction de dissolution dans l'eau de traces d'anhydride carbonique non désorbé puisque cette dernière est exothermique (§ IV.6.1.2.). Au contraire, il est possible que, par suite d'une désorption non complète de l'anhydride carbonique, l'effet thermique mesuré soit supérieur à la valeur réelle de la chaleur d'immersion de la calcite. On doit donc admettre ici que 540 ergs/cm^2 représente, à tout le moins, une valeur par excès de la chaleur d'immersion de la calcite broyée.

IV.5.1.7. Chaleur d'immersion de la calcite dans une solution saturée de carbonate de calcium

Il reste dans ces séries d'expériences à vérifier si la chaleur de dissolution de la calcite dans l'eau peut avoir une influence sur la valeur de la chaleur d'immersion.

Considérons la réaction d'ionisation de la calcite :

$$CaCO_3 \longrightarrow Ca^{++} + CO_3^{--} + \Delta H$$

La chaleur de dissolution de la calcite dans l'eau peut être calculée à partir des enthalpies standard de formation des composés [59] :

ΔH°_{298} $CaCO_3$ = - 1209 KJ

ΔH°_{298} Ca^{++} = - 542 KJ

ΔH°_{298} CO_3^{--} = - 674 KJ

La chaleur de réaction est légèrement exothermique :

ΔH = - 7 KJ

Cependant, la solubilité de la calcite dans l'eau, à 25°C, étant voisine de 14,3 mg/l (§ II.1.1.), l'effet de la chaleur de dissolution doit être très faible.

C'est ce que nous vérifions en réalisant une série de mesures des chaleurs d'immersion de la calcite dans des solutions saturées de carbonate de calcium et en nous plaçant dans les conditions de traitement du paragraphe précédent (§ IV.5.1.6.). Nous obtenons des valeurs identiques des chaleurs d'immersion. En particulier, pour un dégazage à température ambiante, nous trouvons 540 ergs/cm^2 et pour un dégazage à température supérieure à 50°C, 760 ergs/cm^2. On peut donc conclure que la dissolution éventuelle de la calcite n'a pas d'effet sur la valeur de la chaleur d'immersion.

Considérons maintenant le cas des cristaux non broyés.

IV.5.2. CAS DES CRISTAUX NON BROYES

A la lumière des résultats obtenus avec la calcite broyée, nous étudions l'influence d'un traitement thermique et gazeux sur la valeur de la chaleur d'immersion de la calcite non broyée.

IV.5.2.1. Chaleur d'immersion de la calcite en fonction de la température de dégazage

Les poudres de calcite sont soumises à un dégazage de 8 heures, sous une pression voisine de 10^{-5} Torr, à une température comprise entre 25°C et 500°C. Nous traçons la courbe des valeurs des chaleurs d'immersion en fonction de la température de dégazage (Fig. IV.12). Chaque point de cette courbe est représentatif d'une valeur moyenne de six mesures.

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

1) La valeur de la chaleur d'immersion est égale à 480 ergs/cm^2 dans un domaine de température compris entre 25°C et 400°C. Elle est donc très inférieure à celle obtenue avec des cristaux broyés : la réactivité de la

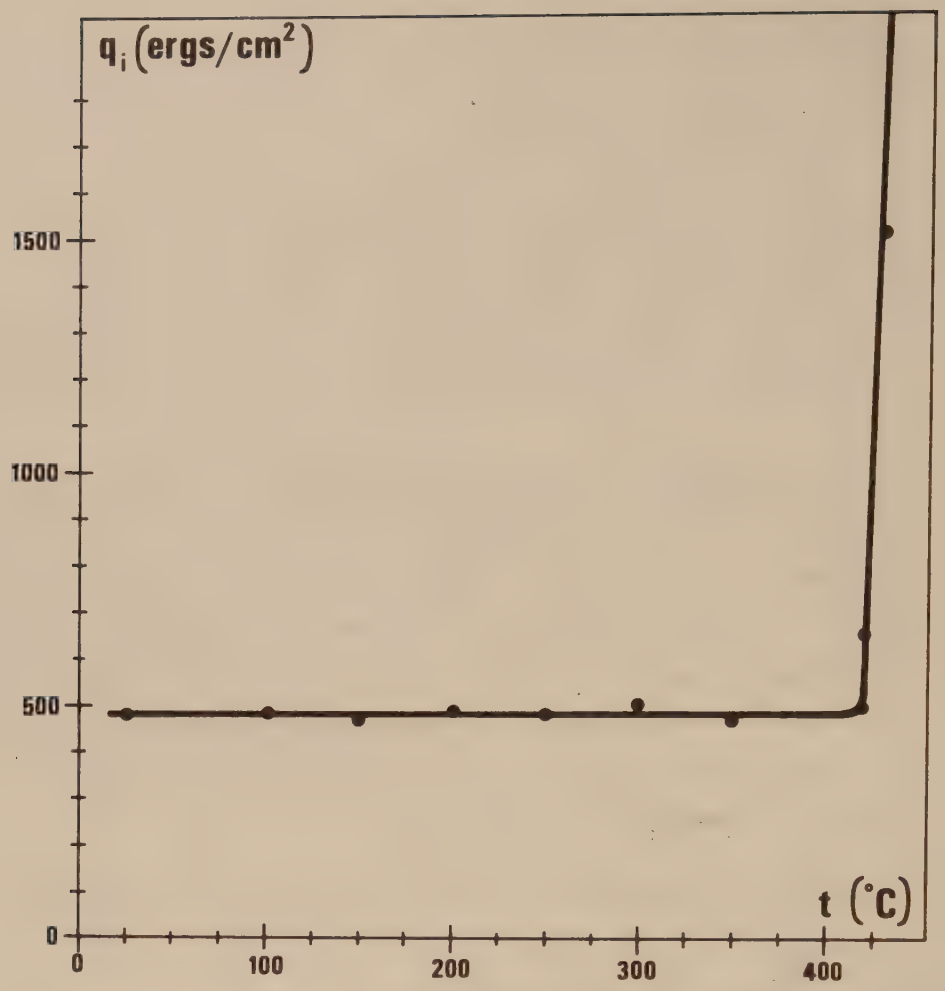


Fig. IV.12 : Influence de la température de dégazage sur la chaleur d'immersion de la calcite non broyée

calcite non broyée est plus faible vis-à-vis de l'eau que celle de la calcite broyée. A ce sujet, on peut remarquer que le traitement utilisé désorbe totalement les traces d'eau physisorbée, même à température ambiante, ce qui n'est pas le cas pour les cristaux broyés : en effet, on ne note plus l'abaissement de la valeur de la chaleur d'immersion pour une température de dégazage inférieure à 150°C.

Par ailleurs, la valeur de la chaleur d'immersion est constante : la calcite non broyée présente donc une surface dont la structure est bien définie et parfaitement stable avec la température.

2) La courbe présente le coude caractéristique de la décomposition volumique de la calcite pour la même température que dans le cas des cristaux broyés, soit 420°C.

La question qui se pose est de savoir si cette valeur relativement basse de la chaleur est caractéristique d'une surface hydrolysée ou non.

Nous nous proposons d'y répondre en étudiant l'influence d'un traitement fractionné, à l'anhydride carbonique sec, des poudres.

IV.5.2.2. Influence d'un traitement fractionné, à l'anhydride carbonique, sur la valeur de la chaleur d'immersion

Comme dans le cas des cristaux broyés, nous combinons les traitements, thermiques et gazeux, susceptibles d'abaisser la valeur de la chaleur d'immersion. Puisque la température de dégazage n'affecte pas cette valeur (§ IV.5.2.1.), nous choisissons de dégazer les poudres sous 10^{-5} Torr, à 150°C, pendant 8 heures ; puis, nous les soumettons à un traitement fractionné d'anhydride carbonique sec de quatre fois 10 heures ; enfin, nous les dégazons à une température variant de 25°C à 500°C.

Les valeurs de la chaleur d'immersion recoupent, alors, exactement, celles obtenues par un simple dégazage des courbes (Fig. IV.12). Il faut donc conclure qu'un traitement à l'anhydride carbonique est, dans le cas de la calcite non broyée, inefficace, sans doute parce que cette dernière n'est pas décomposée.

IV.6. INTERPRETATION

IV.6.1. CAS DES CRISTAUX BROYES

Nous supposons que la surface de la calcite broyée présente des faces non définies cristallographiquement et, qui plus est, sont recouvertes, du moins en partie, d'une couche d'hydroxyde. Dans ces conditions, un traitement thermique des poudres, sous vide, à haute température, transforme les faces de la calcite en faces de non-équilibre et décompose l'hydroxyde superficiel en oxyde. La valeur de la chaleur d'immersion de la calcite est alors de 760 ergs/cm^2. Nous restructurons totalement la surface de la calcite en lui faisant subir différents traitements :

- un traitement thermique de 8 heures, à 350°C, sous 10^{-5} Torr, qui transforme la surface de la calcite en faces K, partiellement recouvertes de chaux vive ;

- un traitement fractionné à l'anhydride carbonique sec qui régénère superficiellement le carbonate ;

- un dégazage à froid qui désorbe l'anhydride carbonique excédentaire sans décomposer, si possible, la surface recarbonatée.

Dans ces conditions, la valeur de la chaleur d'immersion de la calcite devient égale à 540 ergs/cm^2. Cette valeur est caractéristique d'une calcite présentant essentiellement des faces de non-équilibre.

Mais nous pouvons nous demander si la calcite broyée est effectivement recouverte d'une monocouche d'hydroxyde et si l'abaissement observé de la chaleur d'immersion, consécutif au traitement que nous venons de décrire, n'est pas simplement dû à une dissolution dans l'eau d'une monocouche d'anhydride carbonique physisorbé sur la surface.

Nous nous proposons donc de faire deux séries de calculs pour répondre à ces deux questions :

- Quelle serait l'augmentation de la chaleur d'immersion si la calcite broyée était effectivement recouverte d'une monocouche de chaux ?

- Quel serait l'effet, sur la chaleur d'immersion, de la dissolution dans l'eau d'une monocouche d'anhydride carbonique physisorbé sur la surface de la calcite ?

IV.6.1.1. Calcul de la contribution, sur la chaleur d'immersion, de la chaleur de réaction d'une monocouche d'oxyde sur l'eau

D'après THORVALSTON, BROWN et PEAKER, la chaleur de réaction de l'eau et de la chaux est de 64,5 KJ à 20°C [60] :

$$\underset{\text{sol.}}{CaO} + \underset{\text{liq.}}{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{sol.}}{Ca(OH)_2} + \Delta H$$

Cette chaleur de réaction peut être calculée à partir des enthalpies standard de formation des différents éléments [59] :

$\Delta H^\circ_{298}\ Ca(OH)_2 = -988$ KJ
$\Delta H^\circ_{298}\ CaO = -634,9$ KJ
$\Delta H^\circ_{298}\ H_2O = -286,2$ KJ

Elle est égale à :

$\Delta H = -66,9$ KJ

Si nous attribuons cette chaleur aux molécules superficielles, nous pouvons l'exprimer par unité d'aire : dans nos mesures de chaleurs d'immersion, nous opérons sur 225 mg d'échantillon de calcite, d'aire spécifique 2,2 m^2/g, soit donc sur $5.10^3 m^2$; l'aire d'une molécule de calcite étant de 20,2 $\mathring{A}^2$ (§ II.1.2.), nous avons $2,475.10^{18}$ molécules superficielles ou $4,11.10^{-6}$ molécules.g. superficielles.

La chaleur de réaction de la chaux vive et de l'eau, attribuable aux seules molécules superficielles est donc de :

$$\frac{66,9.10^{10} \cdot 4,11.10^{-6}}{5.10^3} = 550 \text{ ergs/cm}^2$$

Si l'on prend la valeur de la chaleur mesurée par THORVALSTON, BROWN et PEAKER, on obtient 530 $ergs/cm^2$.

Par conséquent, nous voyons que la chaleur calculée (550 $ergs/cm^2$) de la réaction de l'eau sur une monocouche d'oxyde est voisine de 2,5 fois la chaleur mesurée (220 $ergs/cm^2$). Autrement dit, la surface de la calcite n'est recouverte que partiellement d'hydroxyde et le taux de recouvrement est de l'ordre de 0,4.

Mais pour être rigoureux, il faut se demander si l'hydroxyde superficiel produit dans l'ampoule, lors de l'immersion, ne va pas se dissoudre et s'ioniser suivant les réactions :

$$Ca(OH)_{2\,sol.} \rightleftharpoons Ca(OH)_{2\,aq.}$$

$$Ca(OH)_{2\,aq.} \rightleftharpoons Ca^{++} + 2\,OH^-$$

Les enthalpies standard de formation de ces éléments sont [59] :

$\Delta H^\circ_{298}\ Ca(OH)_{2\,sol.} = -988$ KJ

$\Delta H^\circ_{298}\ Ca(OH)_{2\,aq.} = -999,2$ KJ

$\Delta H^\circ_{298}\ Ca^{++} = -542$ KJ

$\Delta H^\circ_{298}\ OH^- = -228,1$ KJ

La chaleur des réactions ci-dessus est donc :

$$\Delta H = -10,2 \text{ KJ}$$

Elle est exothermique. Attribuée aux molécules superficielles, elle peut s'exprimer par unité d'aire :

$$\frac{10,2.10^{10} \cdot 4,11.10^{-6}}{5.10^{3}} = 80 \text{ ergs/cm}^2$$

Cette chaleur de dissolution et d'ionisation s'ajoute à la chaleur de réaction de l'oxyde de calcium et de l'eau calculée plus haut (550 ergs/cm^2).

Il convient, cependant, de savoir si ces réactions de dissolution et d'ionisation de l'hydroxyde se produisent et si oui, si elles sont totales. A priori, il n'y a pas de raison pour ne pas le croire. En effet, la solubilité de l'hydroxyde de calcium est de 1,85 g/l [9]. Nous pouvons considérer qu'il n'y a pas d'équilibre, par le capillaire, entre l'ampoule et la cellule. Le nombre de molécules g. d'hydroxyde qui peuvent se dissoudre dans l'ampoule, d'un volume voisin de 0,4 cm^3, est donc :

$$0,4 \cdot \frac{1,85}{74} \cdot 10^{-3} \simeq 10^{-5} \text{ moles.}$$

Ce nombre est supérieur au nombre maximum de molécules superficielles contenues dans la monocouche d'un échantillon ($4,11.10^{-6}$ moles). Nous pouvons donc conclure, dans ces conditions, que le taux de recouvrement de la calcite par l'hydroxyde est de :

$$\frac{220}{550 + 80} = 0,35$$

Mais est-ce que la chaleur mesurée (220 ergs/cm^2) est bien celle de la réaction d'une partie de monocouche d'oxyde avec l'eau, et non pas, plutôt, celle de la dissolution, dans l'eau, d'anhydride carbonique physisorbé à la surface de la calcite ?

IV.6.1.2. Calcul de l'effet thermique dû à une dissolution d'anhydride carbonique dans l'eau

Supposons que la calcite broyée soit recouverte d'une monocouche d'anhydride carbonique non désorbé par le dégazage consécutif au traitement gazeux et calculons le bilan thermique dû à la dissolution de l'anhydride dans l'eau.

Dans l'ampoule d'immersion, nous avons tout d'abord la dissolution de l'anhydride dans l'eau suivant les réactions :

$$CO_2 \underset{g.}{} + H_2O \underset{l.}{} \longrightarrow CO_2,H_2O \underset{aq.}{} + \Delta H_1$$

$$CO_2 \underset{g.}{} + H_2O \underset{l.}{} \longrightarrow CO_3H_2 \underset{l.}{} + \Delta H_1$$

puis, l'ionisation de l'acide carbonique que nous pouvons considérer comme totale, compte tenu de la faible quantité d'anhydride carbonique supposée dissoute et du p_H de la solution voisin de 10 :

$$CO_3H_2 \longrightarrow CO_3H^- + H^+ + \Delta H_2$$

$$CO_3H \longrightarrow CO_3^{--} + H^+ + \Delta H_3$$

et enfin, la neutralisation des ions H^+ formés puisque le milieu est basique :

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + \Delta H_4$$

Calculons les différentes chaleurs de réaction, compte tenu des enthalpies standard de formation des corps en présence [59] :

$$\Delta H^\circ_{298}\ \underset{g.}{CO_2} = -395 \text{ KJ}$$

$$\Delta H^\circ_{298}\ \underset{l.}{H_2O} = -286{,}2 \text{ KJ}$$

$$\Delta H^\circ_{298}\ \underset{aq.}{CO_2} = \Delta H^\circ_{298}\ \underset{l.}{CO_3H_2} = -701{,}1 \text{ KJ}$$

$$\Delta H^\circ_{298}\ CO_3H^- = -689{,}1 \text{ KJ}$$

$$\Delta H^\circ_{298}\ CO_3^{--} = -674 \text{ KJ}$$

$$\Delta H^\circ_{298}\ H^+ = 0$$

$$\Delta H^\circ_{298}\ OH^- = -228{,}1 \text{ KJ}$$

Nous obtenons ainsi :

$$\Delta H_1 = -20{,}1 \text{ KJ}$$
$$\Delta H_2 = 12 \text{ KJ}$$
$$\Delta H_3 = 15{,}1 \text{ KJ}$$
$$\Delta H_4 = -58{,}1 \text{ KJ}$$

L'enthalpie totale est donc largement exothermique :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + 2\,\Delta H_4 = -119{,}2 \text{ KJ}$$

Attribuée aux molécules superficielles, elle peut s'exprimer par unité d'aire :

$$\frac{119{,}2.10^{10} \cdot 4{,}11.10^{-6}}{5.10^{3}} = 980 \text{ ergs/cm}^2$$

La dissolution, dans l'eau, d'une monocouche d'anhydride carbonique physisorbé à la surface de la calcite est donc d'un effet de sens contraire à celui observé dans le calorimètre. Elle ne peut se traduire que par une augmentation de la chaleur d'immersion. Nous sommes, par conséquent, bien obligés d'admettre que l'abaissement mesuré de cette dernière, par suite d'un traitement approprié des poudres à l'anhydride carbonique, ne peut être dû qu'à une recarbonatation de la surface de la calcite. Cependant, cet abaissement mesuré de la chaleur d'immersion peut être minimisé par la présence de traces d'anhydride carbonique physisorbé sur la surface recarbonatée.

Considérons maintenant le cas des cristaux non broyés.

IV.6.2. CAS DES CRISTAUX NON BROYES

La faible valeur de la chaleur d'immersion de la calcite non broyée (480 ergs/cm^2 ; § IV.5.2.1.), inférieure à celle obtenue pour une calcite broyée et recarbonatée (540 ergs/cm^2), d'une part, son insensibilité à un traitement des poudres à l'anhydride carbonique (§ IV.5.2.2.), analogue à celui réalisé sur les cristaux broyés et qui crée un abaissement de la chaleur d'immersion de 220 ergs/cm^2, d'autre part, font admettre que la surface considérée n'est originellement pas hydrolysée et, par conséquent, pas décomposée et qu'elle est, de plus exempte de toute trace d'anhydride carbonique, après dégazage, dans le cas où elle a subi un traitement gazeux.

IV.7. CONCLUSION

Nous avons mis en évidence les points suivants :

1) La calcite broyée présente une surface composée de faces non cristallographiques qu'un traitement à l'anhydride carbonique, ou mieux, un traitement thermique, sous vide, à haute température (350°C) peut restructurer et transformer en faces de non-équilibre (faces K). De plus ces faces non cristallographiques sont partiellement hydrolysées si bien que, lors du dégazage

consécutif au traitement gazeux ou lors du traitement thermique, sous vide, l'hydroxyde superficiel se décompose en oxyde. Dans ces conditions, la valeur de la chaleur d'immersion mesurée est égale à 760 ergs/cm^2. Dans cette valeur entre une contribution de la chaleur de réaction de l'eau sur l'oxyde. Un traitement approprié de la calcite à l'anhydride carbonique, suivi d'un dégazage à température ambiante, permet une recarbonatation de sa surface et abaisse la valeur mesurée de la chaleur d'immersion à 540 ergs/cm^2. Si nous supposons la recarbonatation totale et la désorption, lors du dégazage à froid, de l'anhydride carbonique éventuellement physisorbé sur la surface recarbonatée, complète, cette valeur de 540 ergs/cm^2 représente la valeur réelle de la chaleur d'immersion de la calcite broyée dont la surface est essentiellement composée de faces de non-équilibre ; l'abaissement observé de 220 ergs/cm^2 correspond à la contribution de la chaleur de réaction de l'eau avec l'oxyde superficiel.

Le calcul permet de déterminer la valeur de cette contribution en supposant la calcite recouverte initialement d'une monocouche complète d'hydroxyde, décomposée en une monocouche d'oxyde lors du dégazage et en admettant que la chaux, produit de la réaction de l'eau sur l'oxyde, est totalement dissoute et ionisée dans l'ampoule, lors de l'immersion. Elle est égale à 630 ergs/cm^2. Nous en déduisons que le taux de recouvrement de la calcite par des hydroxydes superficiels est de 0,35.

2) La calcite non broyée, par contre, n'est pas hydrolysée ; elle n'est pas, non plus, recouverte de trace d'anhydride carbonique non désorbé, après dégazage, dans le cas où elle a subi un traitement gazeux. La valeur de sa chaleur d'immersion, égale à 480 ergs/cm^2, est cependant inférieure à la valeur minimale obtenue dans le cas de cristaux broyés, traités à l'anhydride carbonique et dégazés (540 ergs/cm^2). Ceci n'est pas inattendu : rien ne prouve, en effet, ni que la recarbonatation des cristaux broyés soit totale, ni que la surface recarbonatée de ces derniers soit parfaitement désorbée de toute trace d'anhydride carbonique ; par ailleurs, l'énergie de surface de la calcite non broyée (dont la surface est composée de faces d'équilibre) est sans doute inférieure à celle de la calcite broyée, restructurée et recarbonatée (dont la surface est composée surtout de faces de non-équilibre) (§ III.2.1.3.), sinon nous serions en droit d'attendre des valeurs des chaleurs d'immersion identiques avec les deux types de cristaux, compte tenu des traitements respectifs auxquels ils sont soumis.

Toutefois les valeurs des chaleurs d'immersion obtenues sont encore trop élevées pour représenter, à une constante près (σ_L = 72 ergs/cm^2), l'énergie d'adhésion. Nous sommes donc amenés à cerner les propriétés de surface de la calcite, broyée ou non, traitée ou non, par l'étude $p_H$métrique de ses solutions saturées d'une part (Chap. V) et par l'étude de la composition de ses pressions de vapeur en spectrométrie de masse d'autre part (Chap. VI).

CHAPITRE V

MESURE DU p_H DES SOLUTIONS SATUREES DE CALCITE

V.1. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

V.1.1. CALCUL DU p_H D'UNE SOLUTION SATUREE DE CALCITE

Le calcul du p_H d'une solution saturée de calcite se fait à partir d'un certain nombre d'équations exprimant la loi d'action de masse relative aux divers équilibres en présence, l'électroneutralité de la solution et l'égalité des concentrations en ions calcium et en ions dérivés du carbone.

Récapitulons les réactions dont il faut tenir compte en mentionnant les constantes d'équilibre correspondantes. Ces dernières se rapportent aux activités qui peuvent, si la solution est très diluée (ce qui peut être vérifié a posteriori), être assimilées aux concentrations. Elles sont, en général, calculées à partir des enthalpies libres standard de formation des réactifs et des produits des réactions en utilisant la loi de Hess, ou alors elles sont déterminées expérimentalement.

1) La dissolution de la calcite :

$$CaCO_{3\,sol.} \rightleftharpoons Ca^{++} + CO_3^{--} \qquad (K'_S)$$

2) La dissociation de l'eau :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (K'_W)$$

3) La dissociation de l'acide carbonique :

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad (K'_1)$$

4) La dissociation de l'ion bicarbonate :

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{--} \qquad (K'_2)$$

Les expressions de K'_S, K'_W, K'_1, K'_2 définissent un système de quatre équations pour six inconnues. Les deux équations d'électroneutralité de la solution et d'égalité des concentrations en ions calcium et en ions dérivés du carbone, ajoutées aux quatre précédentes, et, n'introduisant pas d'inconnue nouvelle, permettent la résolution d'un système de six équations à six inconnues.

Suivant les approximations faites et suivant les valeurs des constantes choisies, les valeurs du p_H d'une solution saturée de calcite varient légèrement. Ainsi EMSCHWILLER et CHARLOT obtiennent la valeur de 10,1 pour le p_H de la solution saturée à 18°C [20]. POURBAIX donne une valeur de 10,00 à 25°C [61]. BIHET trouve, quant à lui, 10,04, à 20°C [62]. Ce résultat est, par ailleurs, partiellement confirmé par les calculs de SCHMITT qui obtient successivement suivant le choix des valeurs des constantes : 9,95, 10,04 et 10,08 [63]. Enfin, KERN et WEISBROOD donnent une valeur de 9,95 qui est très proche de celle que nous trouvons par le calcul que nous développons dans le paragraphe V.6. [64].

Si les valeurs calculées du p_H d'une solution saturée de calcite dans l'eau pure sont finalement assez voisines entre elles, il n'en est pas de même pour les valeurs mesurées qui sont, de plus et en général, très inférieures aux premières.

V.1.2. MESURE DU p_H D'UNE SOLUTION SATUREE DE CALCITE

Le fait que la valeur mesurée du p_H d'une solution de calcite soit, en général, nettement inférieure à la valeur calculée provient de la difficulté de chasser toute trace d'anhydride carbonique de l'eau. EMSCHWILLER et CHARLOT déterminent colorimétriquement le p_H d'une solution saturée de carbonate de calcium "Rhône-Poulenc" pour analyse, dans de l'eau distillée débarrassée le plus possible d'anhydride carbonique par une ébullition prolongée, suivie d'un refroidissement à l'abri de l'air. La valeur obtenue du p_H varie de 7,4 à 7,8 à 18°C [20]. BIHET, en opérant suivant un principe analogue, trouve une valeur qui varie entre 8,7 et 9,7 à 20°C [62]. LANGELIER obtient, quant à lui, 9,4 à 25°C [65]. SCHMITT retrouve les résultats de BIHET en chassant également l'anhydride carbonique par ébullition de l'eau distillée qu'il laisse, ensuite,

refroidir à l'abri de l'air. Il améliore ces résultats, en emplissant les ballons d'expérience d'eau distillée bouillie et refroidie et en dégazant sous vide. Il obtient ainsi une valeur du p_H qui varie entre 9,6 et 9,8 à 18°C [63].

Nous nous proposons, dans ce chapitre, de déterminer expérimentalement le p_H des solutions saturées des différents types de calcite (calcite broyée et non broyée, prétraitée à l'anhydride carbonique et non prétraitée). Pour ce faire, nous choisissons d'opérer sous un courant continu d'azote.

V.2. MATERIAUX

Nous utilisons les mêmes poudres de calcite broyée et non broyée que lors des mesures des chaleurs d'immersion et caractérisées dans les paragraphes II.3.1.2. et II.3.2.2. Nous réalisons des solutions saturées de ces cristaux, différemment traités, dans l'eau distillée définie dans le paragraphe II.3.1.1.

V.3. APPAREILLAGE

Il est essentiellement constitué de l'appareil de traitement et de la cellule de mesure.

V.3.1. APPAREIL DE TRAITEMENT

L'appareil de traitement des poudres est celui déjà décrit dans le paragraphe IV.3. et schématisé dans la figure IV.4. Il permet de réaliser les mêmes traitements thermiques et gazeux que pour les mesures des chaleurs d'immersion. Seule la forme des ampoules change. Nous utilisons des ampoules constituées d'une boule de verre soufflée, suffisamment fragile pour se briser facilement par choc mécanique contre la paroi de la cellule de mesure, mais suffisamment solide pour résister, d'une part, à l'écrasement de la pression atmosphérique lors de l'instauration interne d'une pression de l'ordre de 10^{-5} Torr, à des températures pouvant atteindre 450°C et, d'autre part, à l'éclatement lors de l'établissement d'une surpression d'anhydride carbonique de l'ordre de 100 g. Cette boule de verre soufflée est surmontée d'un petit tube qui a pour but d'éviter un chauffage non contrôlé des poudres, avant traitement, lors de la soudure de l'ampoule sur le bâti à vide, ou, après traitement, lors de son scellement et de sa soudure sur le mandrin qui permet de commander le début de l'expérience de $p_H$métrie (Fig. V.1).

V.3.2. CELLULE DE MESURE (Fig. V.1)

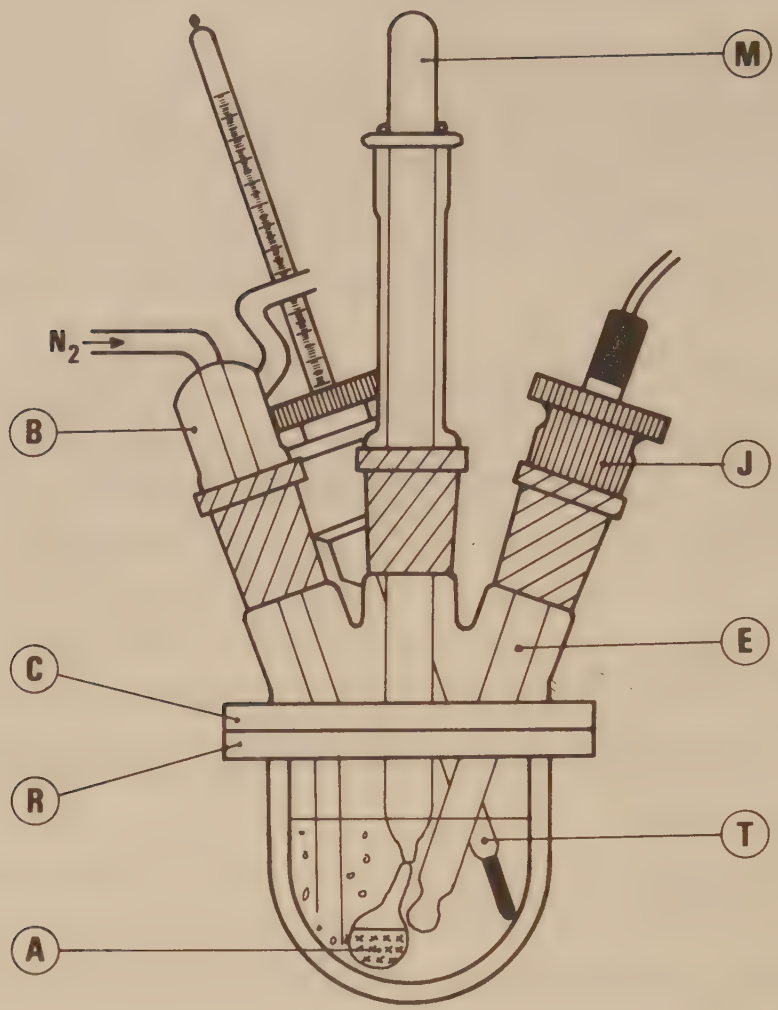


Fig. V.1 : Schéma de la cellule de mesure du p_H

Elle est composée d'un réacteur R, en verre, cylindrique, d'une contenance de 50 ml et muni d'un plat rodé sur lequel vient s'adapter de manière étanche un couvercle C à plat rodé également. Ce couvercle comporte quatre ouvertures : trois cols rodés et un passage de thermomètre T.

Le col central permet à un mandrin rodé M de coulisser verticalement, à frottement doux, afin d'amener l'ampoule A, soudée à l'extrémité inférieure de ce dernier, à subir un choc, contre la paroi du réacteur, destinée à la briser.

Une tête de barboteur B à col rodé vient s'adapter sur l'un des cols latéraux. Elle permet l'arrivée et le départ d'un courant d'azote dont le double rôle est :

- tout d'abord, avant le bris de l'ampoule, de chasser tout l'anhydride carbonique dissous dans l'eau ;

- ensuite, au moment du bris de l'ampoule, de créer une vive agitation afin d'accélérer la saturation de la solution et d'homogénéiser cette dernière.

A ces fins, on utilise un azote très pur à 99,998 % (Azote N 48) préalablement humidifié par passage dans un barboteur rempli d'eau distillée.

Une électrode combinée au calomel "INGOLD" E, ultra-mince et très longue, est fixée sur le second col latéral par un joint en "Teflon" rodé J. Elle est reliée à un $p_H$mètre "SEIBOLD" avec lequel nous apprécions le centième d'unité de p_H.

Enfin la cellule est immergée dans un bain thermostaté, au dixième de degré, à une température telle que l'indication du thermomètre T, plongeant dans la solution et gradué au dixième de degré, soit de 25,0°C.

V.4. MESURE DU p_H

V.4.1. TECHNIQUE DE LA MESURE

On verse dans la cellule de mesure 50 ml d'eau distillée que l'on soumet à un vif barbotage d'azote et que l'on prend bien soin de maintenir à 25°C, compte tenu de ce courant d'azote. On suit l'évolution du p_H de l'eau ainsi traitée. Il passe en général de la valeur 5,6 à la valeur 7,8 pour laquelle il se stabilise et ceci en trois heures, approximativement, pour le débit gazeux utilisé. Le fait que le p_H de l'eau distillée peut devenir basique ne peut être dû qu'au contact de l'eau avec le verre. Cette constatation nous a amenés à faire des expériences à blanc. Mais nous n'avons noté aucune influence du bris de l'ampoule sur la valeur lue du p_H. Dès lors, donc, que le p_H de l'eau distillée a atteint un palier, on augmente le débit d'azote afin de créer une violente agitation du milieu. Si la valeur du p_H n'est pas affectée par cette agitation accrue, on brise l'ampoule (contenant environ 227 mg de calcite broyée ou 1,25 g de calcite non broyée) en actionnant le mandrin. Il faut quelques minutes pour que le p_H se stabilise à des valeurs que nous évaluons au centième d'unité. Mais, en matière de $p_H$métrie, la précision des mesures est limitée, avant tout, par les étalonnages et, en particulier, par la précision avec laquelle on connaît les solutions de référence.

V.4.2. ETALONNAGE

La mesure du p_H repose sur la mesure de la tension d'une cellule à deux compartiments opposant, à travers le milieu étudié, une électrode au calomel de type saturé et une électrode réversible par rapport aux ions H^+, dans notre cas, une électrode de verre. Les appareils doivent donc être étalonnés avec un milieu dont le p_H est parfaitement connu et la première condition pour obtenir le p_H réel d'un milieu inconnu est de pouvoir disposer d'un milieu de référence bien établi. MARONNY et VALENSI notent que ce n'est pas suffisant, car le mode opératoire de la mesure du p_H introduit une tension de jonction qui ne demeure pas forcément identique quand on passe d'un milieu étalon au milieu inconnu [66]. Mais cette incertitude sur la tension de jonction semble inéluctable.

En fait nous nous intéressons plus aux valeurs relatives du p_H des solutions des différents cristaux qu'à leurs valeurs réelles. Nous utilisons donc le tampon "MERCK" aux phosphates de p_H égal à 10,00 ± 0,02 à 20°C et le tampon carbonate-bicarbonate BYOLON dont les valeurs du p_H sont données par le fabricant en fonction de la température :

p_H = 10,11 ± 0,02 à 15°C
p_H = 10,06 ± 0,02 à 20°C
p_H = 10,02 ± 0,02 à 25°C
p_H = 9,98 ± 0,02 à 30°C.

Si ces p_H de référence ont une précision de définition relativement moyenne, en contre-partie, ils présentent l'énorme avantage d'avoir des valeurs très voisines de celles que nous mesurons, condition nécessaire à un bon étalonnage.

Pratiquement, nous faisons un étalonnage avant et après chaque expérience. Dans le cas où l'on note une légère variation du p_H entre les deux étalonnages, on corrige d'autant la valeur mesurée du p_H du milieu inconnu.

Enfin, nous opérons sur un grand nombre d'échantillons et on peut dire que les p_H des solutions saturées de calcite sont connus à la précision des p_H des solutions tampons.

V.5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous considérons successivement le cas des cristaux broyés et celui des cristaux non broyés. Par analogie avec les études des chaleurs d'immersion, nous étudions le p_H des solutions saturées de ces cristaux en fonction de la température de dégazage de ces derniers qu'ils aient ou non subi un traitement à l'anhydride carbonique.

V.5.1. CAS DES CRISTAUX BROYES

V.5.1.1. p_H de solutions saturées de cristaux broyés et dégazés à différentes températures

Nous soumettons les poudres de calcite à des dégazages à différentes températures, s'échelonnant entre 25°C et 450°C, sous des pressions de 10^{-5} Torr, pendant 8 heures. Nous déterminons le p_H des solutions saturées de ces poudres à 25°C. La considération de la courbe des valeurs mesurées du p_H en fonction de la température de dégazage des poudres (courbe a, Fig. V.2) nous amène à faire les remarques suivantes :

- La valeur du p_H est rigoureusement constante et égale à 10,06 dans un large domaine de température : de 25°C à 400°C.

- Dans le domaine de température supérieureà 400°C, on note un coude et une très vive augmentation de la valeur du p_H traduisant une décomposition volumique de la calcite.

- La durée et la température du dégazage n'affectent pas la valeur du p_H comme elles affectent celle de la chaleur d'immersion (§ IV.5.1.2.), ce à quoi on pouvait s'attendre dans une certaine mesure.

Mais la valeur mesurée du p_H est, sans doute, d'après les résultats des chaleurs d'immersion, celle du p_H d'une solution saturée de calcite broyée et partiellement hydrolysée en surface. Nous régénérons donc la surface de la calcite.

V.5.1.2. p_H de solutions saturées de cristaux broyés, traités à l'anhydride carbonique, puis dégazés à différentes températures

La surface de la calcite est régénérée par le traitement qui donne la valeur minimale de la chaleur d'immersion (§ V.5.1.6.) : les poudres sont

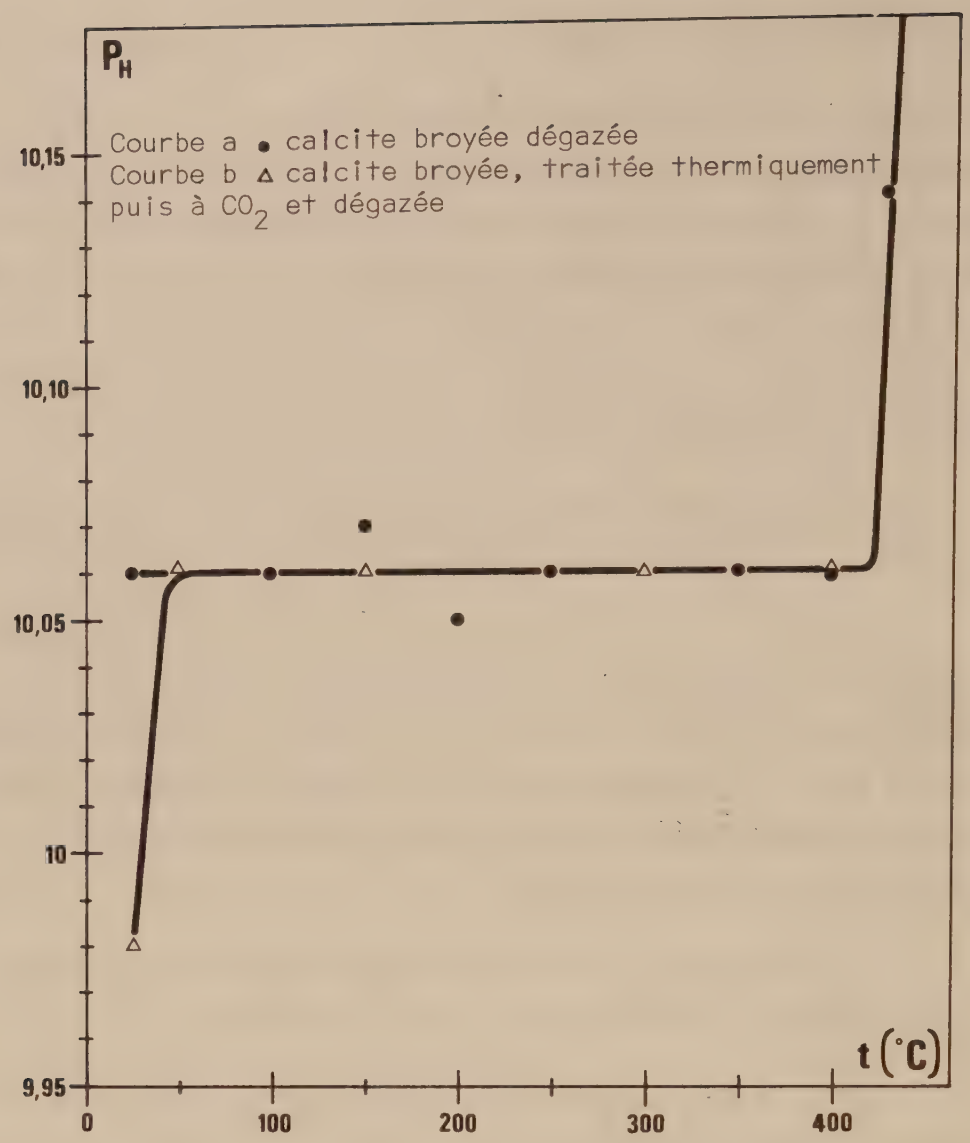


Fig. V.2 : Influence de la température de dégazage de la calcite broyée, prétraitée ou non, sur le p_H de sa solution saturée

traitées à 350°C, sous 10^{-5} Torr, pendant 8 heures, puis sont soumises à un barbotage à l'anhydride carbonique sec, sous une surpression de 100 g., de quatre fois dix heures et, enfin, sont dégazées à différentes températures. Comme précédemment, nous portons les valeurs du p_H des solutions saturées des poudres ainsi traitées en fonction de la température de dégazage (courbe b, Fig. V.2). Nous pouvons faire les observations suivantes :

- Dans le domaine de température supérieure à 50°C, on obtient les mêmes valeurs du p_H que dans le paragraphe précédent : la courbe (b) se superpose à la courbe (a).

- Dans le domaine de température inférieure à 50°C, on observe une brusque chute de la valeur du p_H. En particulier, pour un dégazage à

température ambiante, on obtient une valeur minimale du p_H égale à 9,98. Cette valeur est la moyenne de douze mesures ne différant que de ± 0,01 unité de p_H. Aussi nous pouvons dire que l'abaissement observé dans la valeur du p_H est tout à fait significatif et que cette valeur de 9,98 est sans doute celle du p_H d'une solution saturée de calcite broyée et recarbonatée, si l'on néglige le fait qu'il peut y avoir des traces d'anhydride carbonique physisorbé à la surface de la calcite.

Considérons maintenant le cas des cristaux non broyés.

V.5.2. CAS DES CRISTAUX NON BROYES

V.5.2.1. p_H de solutions saturées de cristaux non broyés et dégazés à différentes températures

Les poudres de calcite non broyée sont soumises à des dégazages de 8 heures, sous des pressions de 10^{-5} Torr, à des températures comprises entre 25°C et 450°C. Nous traçons la courbe des valeurs mesurées du p_H des solutions saturées de ces poudres ainsi dégazées, en fonction de la température de dégazage (courbe a, Fig. V.3).

Nous voyons que la valeur du p_H est constante et égale à 9,95 dans la plage de température s'étalant de 25°C à 400°C. Au-delà de la température de 400°C, la valeur du p_H croît brusquement indiquant ainsi une décomposition du carbonate.

Nous pouvons remarquer que la valeur du p_H obtenue avec les cristaux non broyés (9,95) est voisine de celle obtenue avec les cristaux broyés, traités à l'anhydride carbonique et dégazés à température ambiante.

Nous cherchons, maintenant, à savoir si un traitement fractionné de ces cristaux non broyés, à l'anhydride carbonique, a une influence sur la valeur du p_H de leur solution saturée, alors qu'il n'en a aucune sur la valeur des chaleurs d'immersion (§ IV.5.2.).

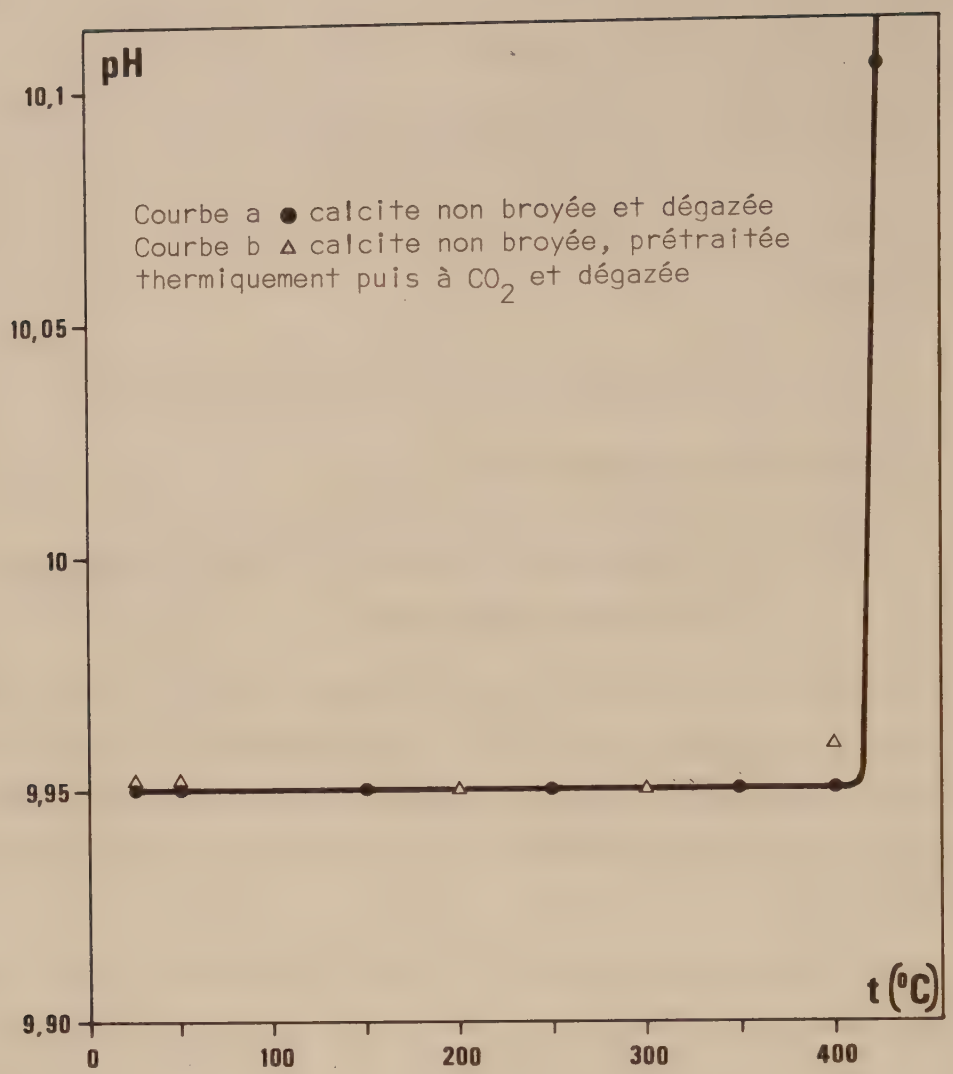


Fig. V.3 : Influence de la température de dégazage de la calcite non broyée, prétraitée ou non, sur le p_H de sa solution saturée

V.5.2.2. p_H de solutions saturées de cristaux non broyés, traités à l'anhydride carbonique, puis dégazés à différentes températures

Comme dans l'étude des chaleurs d'immersion, les poudres de calcite non broyée sont soumises à un traitement thermique à 150°C, sous des pressions de l'ordre de 10^{-5} Torr, pendant 8 heures, puis à un traitement fractionné à l'anhydride carbonique sec de quatre fois 10 heures, et enfin à un dégazage à des températures variant entre 25°C et 450°C. La considération de la courbe des valeurs mesurées du p_H en fonction de la température de dégazage des poudres (courbe b, Fig. V.3) montre que nous obtenons les mêmes valeurs du p_H que dans le cas des mêmes cristaux non broyés et non traités (9,95).

V.6. INTERPRETATION

V.6.1. CAS DES CRISTAUX BROYES

V.6.1.1. Calcul approché du p_H d'une solution saturée de calcite superficiellement hydrolysée

Supposons que la calcite broyée soit superficiellement hydrolysée et calculons la variation de p_H qu'engendreraient la dissolution et l'ionisation d'une monocouche de chaux. Nous négligeons dans un premier temps l'action éventuelle des ions OH^- ainsi apportés sur les ions déjà présents dans la solution.

Le nombre des molécules superficielles d'hydroxyde contenues dans une monocouche est égal au nombre de molécules de carbonate constituant une monocouche. Comme nous opérons sur 227 mg d'échantillon de surface spécifique 2,2 m^2/g et que l'aire d'une molécule de calcite est de 20,2 $\mathring{A}^2$ (§ II.1.2.), nous avons $2{,}475.10^{-18}$ molécules ou $4{,}105.10^{-6}$ moles superficielles d'hydroxyde dans une monocouche.Si ces moles d'hydroxyde sont dissoutes et totalement ionisées, elles donnent $8{,}21.10^{-6}$ ion .g. OH^- contenus dans 50 ml.

La variation de la concentration en ionsg. OH^-, dans la solution, est donc égale à :

$$\Delta [OH^-] = 8{,}21.10^{-6} \cdot \frac{1000}{50} = 1{,}642.10^{-4} \text{ ion.g/l}$$

Nous pouvons, dès lors, faire un calcul approché du nouveau p_H, que nous supposons initialement (c'est-à-dire avant la dissolution de l'hydroxyde) égal à 10.

La concentration en ionsg. OH^-, à l'origine égale à 10^{-4} ion.g./l, va devenir :

$$[OH^-] = [OH^-]_o + \Delta [OH^-] = 2{,}642.10^{-4} \text{ ion.g./l}$$

Une valeur approchée du nouveau p_H est :

$$p_H = \log \frac{1}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{2{,}642.10^{-4}} = 10{,}42$$

La variation du p_H due à la dissolution et à l'ionisation d'une monocouche de chaux est donc :

$$\Delta p_H = 0,42$$

Elle est très nettement supérieure à celle mesurée (0,08).

Maintenant, nous pouvons prendre le problème à l'envers et calculer quelle variation $\Delta [OH^-]$ engendrerait la variation mesurée de p_H de 0,08 unité. Si nous assimilons cette variation de p_H à une différentielle, nous obtenons :

$$dp_H = - d \log [H^+] = - \frac{1}{2,3} \frac{d [H^+]}{[H^+]}$$

d'où $d [H^+] = - 0,184.10^{-10}$ ion.g./l.
La nouvelle concentration en ions-g. H^+ est donc :

$$[H^+] = 0,816.10^{-10} \text{ ion.g./l}$$

et la nouvelle concentration en ions-g. OH^- est :

$$[OH^-] = 1,25.10^{-4} \text{ ion.g./l}$$

La variation de la concentration en ions-g. OH^- n'est donc que de :
$1,25.10^{-4} - 10^{-4} = 0,25.10^{-4}$ ion.g./l.
Si on avait une monocouche complète d'hydroxyde à la surface du carbonate, la variation de la concentration en ions-g. OH^- serait de $1,642.10^{-4}$ ion.g./l.

Ceci signifie que le taux de recouvrement de la surface de la calcite par des molécules de chaux est de l'ordre de 0,15. Cette valeur est assez éloignée de celle obtenue à partir des chaleurs d'immersion (0,35 ; § IV.6.1.1.).

Mais dans ce calcul, nous avons négligé les effets qu'un apport d'ions OH^- peut avoir sur les produits de dissociation du carbonate de calcium et de l'acide carbonique. Nous en tenons compte, maintenant, en calculant tout d'abord le p_H d'une solution saturée de calcite et en calculant ensuite l'influence sur ce p_H de la dissolution et de l'ionisation de la couche superficielle d'hydroxyde.

V.6.1.2. p_H d'une solution saturée de calcite

Supposons que nous dissolvions de la calcite dans de l'eau pure. La molécule $CaCO_3$ se dissocie et donne naissance aux ions Ca^{++} et aux ions CO_3^{--} dont une partie se transforme en ions HCO_3^- et en molécules H_2CO_3 ;

Ceci peut s'écrire :

$$[HCO_3^-] + [CO_3^{--}] + [H_2CO_3] = [Ca^{++}] \qquad (V.1)$$

Si l'on admet que pour les p_H considérés, voisins de 10, la molécule H_2CO_3 est totalement dissociée, il reste :

$$[HCO_3^-] + [CO_3^{--}] = [Ca^{++}] \qquad (V.2)$$

D'autre part, l'électroneutralité de la solution s'écrit :

$$2[CO_3^{--}] + [HCO_3^-] + [OH^-] = 2[Ca^{++}] + [H^+] \qquad (V.3)$$

En remplaçant $[Ca^{++}]$ par sa valeur (Eq. V.2) dans cette dernière équation, il vient :

$$[HCO_3^-] = [OH^-] - [H^+] \qquad (V.4)$$

A un p_H voisin de 10, $[H^+]$ est négligeable devant $[OH^-]$. D'où, on obtient la relation :

$$[HCO_3^-] = [OH^-] \qquad (V.5)$$

Par ailleurs $[CO_3^{--}]$ s'exprime en fonction de la seconde constante de dissociation de l'acide carbonique K'_2 :

$$[CO_3^{--}] = K'_2 \frac{[HCO_3^-]}{[H^+]} = K'_2 \frac{[OH^-]}{[H^+]} \qquad (V.6)$$

et $[Ca^{++}]$ s'exprime en fonction du produit de solubilité K'_S de la calcite :

$$[Ca^{++}] = \frac{K'_S}{[CO_3^{--}]} = \frac{K'_S}{K'_2} \frac{[H^+]}{[OH^-]} \qquad (V.7)$$

D'où, en reportant les expressions de $[Ca^{++}]$, $[CO_3^{--}]$ et $[HCO_3^-]$ (Eq. V.5, V.6 et V.7) dans l'équation V.2, il vient :

$$[OH^-] + K'_2 \frac{[OH^-]}{[H^+]} = \frac{K'_S}{K'_2} \frac{[H^+]}{[OH^-]} \qquad (V.8)$$

En multipliant chaque membre de cette équation par la constante d'ionisation de l'eau $K'_W = [H^+] \cdot [OH^-]$, on obtient :

$$K'_W [OH^-] + K'_2 [OH^-]^2 = \frac{K'_S}{K'_2} [H^+]^2 \qquad (V.9)$$

Cette équation V.9 détermine le p_H de la solution ; on peut l'écrire sous la forme d'une équation du 4ème degré par rapport à $[H^+]$:

$$[H^+]^4 - \frac{K'_2 \cdot K'^2_W}{K'_S}[H^+] - \frac{K'^2_2 \cdot K'^2_W}{K'_S} = 0 \qquad (V.10)$$

ou encore :

$$[OH^-]^4 - \frac{K'_W}{K'^2_2}[OH^-]^3 - \frac{K'_S}{K'^2_2} K'^2_W = 0 \qquad (V.11)$$

On peut noter au passage qu'à la considération de ces dernières équations, l'éventail des valeurs calculées du p_H, données dans la littérature (§ V.1.1.), n'est pas tellement étonnant quand on connaît les gammes des valeurs des constantes.

Les constantes d'équilibre peuvent être déterminées à partir des énergies libres standard de formation des composés [67].

$\Delta G^\circ_{298}\ CaCO_{3\,sol.}$ = - 1127,76 KJ

$\Delta G^\circ_{298}\ Ca^{++}_{aq.}$ = - 552,59 KJ

$\Delta G^\circ_{298}\ CO_3^{--}{}_{aq.}$ = - 527,51 KJ

$\Delta G^\circ_{298}\ H^+_{aq.}$ = 0

$\Delta G^\circ_{298}\ OH^-_{aq.}$ = - 150,16 KJ

$\Delta G^\circ_{298}\ HCO_3^-{}_{aq.}$ = - 486,45 KJ

On obtient ainsi pour valeur des constantes :

$K'_W = 10^{-14}$

$K'_S = 4{,}47.10^{-9}$

$K'_2 = 4{,}68.10^{-11}$

En reportant ces valeurs dans l'équation V.11 on obtient comme valeur du p_H :

$p_H = 9{,}95_5$

V.6.1.3. p_H d'une solution saturée de calcite partiellement hydrolysée en surface

Si la calcite est partiellement hydrolysée en surface, la dissolution dans l'eau de l'hydroxyde superficiel et son ionisation apportent un incrément d'ions calcium Δ dans la solution saturée de carbonate de calcium. Cet apport d'ions calcium engendre la précipitation d'une certaine quantité X de calcite. La conservation des ions dérivés du carbone, dans la solution, s'écrit alors :

$$[CO_3^{--}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] + X = [Ca^{++}]_o \qquad (V.12)$$

où $[Ca^{++}]_o$ représente la concentration initiale en ions calcium de la solution saturée de calcite.

Comme précédemment, on admet que pour les p_H considérés, voisins de 10, la molécule H_2CO_3 est totalement dissociée ; il reste donc :

$$[CO_3^{--}] + [HCO_3^-] + X = [Ca^{++}]_o \qquad (V.13)$$

Par ailleurs, la concentration en ionsbicarbonate s'exprime en fonction de la seconde constante de dissociation de l'acide carbonique K'_2 :

$$[HCO_3^-] = \frac{[H^+]\,[CO_3^{--}]}{K'_2} = \frac{[CO_3^{--}]}{[OH^-]}\,\frac{K'_W}{K'_2} \qquad (V.14)$$

D'où, il vient de l'équation V.13 :

$$X = [Ca^{++}]_o - [CO_3^{--}] - \frac{[CO_3^{--}]}{[OH^-]}\,\frac{K'_W}{K'_2} \qquad (V.15)$$

La concentration en ionscalcium dans la solution est devenue, après la dissolution de la chaux et son ionisation : $[Ca^{++}]_o + \Delta - X$.
Le produit de solubilité de la calcite s'écrit donc :

$$\left([Ca^{++}]_o + \Delta - X \right) \left([CO_3^{--}] \right) = K'_S \qquad (V.16)$$

Et l'équation d'électroneutralité de la solution devient :

$$2\left([Ca^{++}]_o + \Delta - X \right) + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{--}] + [OH^-] \qquad (V.17)$$

En remplaçant X et $[HCO_3^-]$ par leur expression dans l'équation du produit de solubilité (Eq. V.16), il vient :

$$\left(\Delta + [CO_3^{--}] + \frac{[CO_3^{--}]}{[OH^-]}\,\frac{K'_W}{K'_2} \right) [CO_3^{--}] = K'_S \qquad (V.18)$$

En remplaçant ces mêmes grandeurs par leur expression dans l'équation d'électroneutralité (Eq. V.17), on obtient :

$$2\Delta + \frac{[CO_3^{--}]}{[OH^-]}\,\frac{K'_W}{K'_2} = [OH^-] - [H^+] \qquad (V.19)$$

Comme précédemment, on peut négliger $[H^+]$ devant $[OH^-]$ pour les p_H considérés, voisins de 10. L'équation précédente permet d'exprimer $[CO_3^{--}]$ en fonction de $[OH^-]$ et de Δ :

$$[CO_3^{--}] = \frac{K'_2}{K'_W} [OH^-] \left([OH^-] - 2\Delta \right) \qquad (V.20)$$

En reportant cette expression dans l'équation V.18 du produit de solubilité, on obtient :

$$\left[\Delta + \frac{K'_2}{K'_W} [OH^-] \left([OH^-] - 2\Delta \right) + [OH^-] - 2\Delta \right] \left[\frac{K'_2}{K'_W} [OH^-] \left([OH^-] - 2\Delta \right) \right] = K'_S \qquad (V.21)$$

On peut écrire cette équation V.21 sous la forme d'une équation du 4ème degré par rapport à $[OH^-]$:

$$[OH^-]^4 - \left(2\Delta - \frac{K'_W}{K'_2} \right) [OH^-]^3 - \Delta \left(2 + \frac{K'_W}{K'_2} \right) [OH^-]^2 + 2\Delta \left(2\Delta - \frac{K'_W}{K'_2} \right) [OH^-]$$

$$+ \frac{K'_W}{K'_2} \left(2\Delta^2 - \frac{K'_S \, K'_W}{K'_2} \right) = 0 \qquad (V.22)$$

Elle définit alors le p_H d'une solution saturée de calcite dont la surface, partiellement hydrolysée, apporte une concentration Δ d'ionscalcium.

Inversement, on peut écrire l'équation V.21 sous la forme d'une équation du second degré par rapport à Δ :

$$2\Delta^2 \left([OH^-] + \frac{K'_W}{K'_2} \right) - \Delta \left[2 [OH^-]^3 + \left(2 + \frac{K'_W}{K'_2} \right) [OH^-]^2 + 2 \frac{K'_W}{K'_2} [OH^-] \right] +$$

$$[OH^-]^4 + \frac{K'_W}{K'_2} [OH^-]^3 - \frac{K'_S \cdot K'^2_W}{K'^2_2} = 0 \qquad (V.23)$$

Elle définit alors la concentration, dans la solution, de la chaux issue de la surface de la calcite, d'après la valeur mesurée du p_H.
On vérifie que pour $\Delta = 0$ (Eq. V.23), on obtient l'équation donnant le p_H d'une solution saturée de calcite pure (Eq. V.11).

Pratiquement, nous résolvons numériquement l'équation V.22 et nous traçons la courbe représentative de la valeur du p_H en fonction de la

concentration de la solution en chaux : Δ (Fig. V.4).
Nous obtenons les valeurs du p_H, fonctions de Δ, suivantes :

$p_H = 9,95_5$ pour $\Delta = 0$
$p_H = 9,98$ pour $\Delta = 5.10^{-6}$ ion.g./l
$p_H = 10,06$ pour $\Delta = 2,2.10^{-5}$ ion.g./l
$p_H = 10,30$ pour $\Delta_1 = 8,21.10^{-5}$ ion.g./l

Δ_1 correspondant à la dissolution d'une monocouche de chaux.
On voit donc que la variation de la valeur du p_H due à une telle dissolution est de 0,35 au lieu de 0,42 obtenue en négligeant l'effet tampon des ions carbonate et bicarbonate.

A partir de la courbe précédente (Fig. V.4), nous pouvons tracer la courbe représentative de la valeur du p_H en fonction du taux de recouvrement de la calcite par la chaux puisque $\Theta = \frac{\Delta}{\Delta_1}$ (Fig. V.5).

Nous obtenons, ainsi, les valeurs du p_H précédentes pour les taux de recouvrement suivants :

$p_H = 9,95_5$ pour $\Theta = 0$
$p_H = 9,98$ pour $\Theta = 0,065$
$p_H = 10,06$ pour $\Theta = 0,275$
$p_H = 10,30$ pour $\Theta = 1$

Le taux de recouvrement de la calcite par des molécules d'hydroxyde, correspondant à une valeur du p_H de 10,06 est donc voisin de 0,28. Cette dernière valeur est assez proche de celle obtenue à partir des mesures des chaleurs d'immersion : 0,35 (§ IV.6.1.1.).

V.6.2. CAS DES CRISTAUX NON BROYES

La valeur du p_H d'une solution saturée de calcite non broyée est légèrement inférieure (9,95) à la valeur du p_H d'une solution saturée de calcite broyée et recarbonatée (9,98). De plus, nous la trouvons égale à la valeur théorique d'une solution saturée de calcite pure (9,95). Comme, par ailleurs, elle est insensible à un traitement des poudres à l'anhydride carbonique, on peut dire que la surface de la calcite non broyée n'est pas hydrolysée et qu'elle est, de plus, exempte de toute trace d'anhydride carbonique, après dégazage, dans le cas où elle a été traitée.

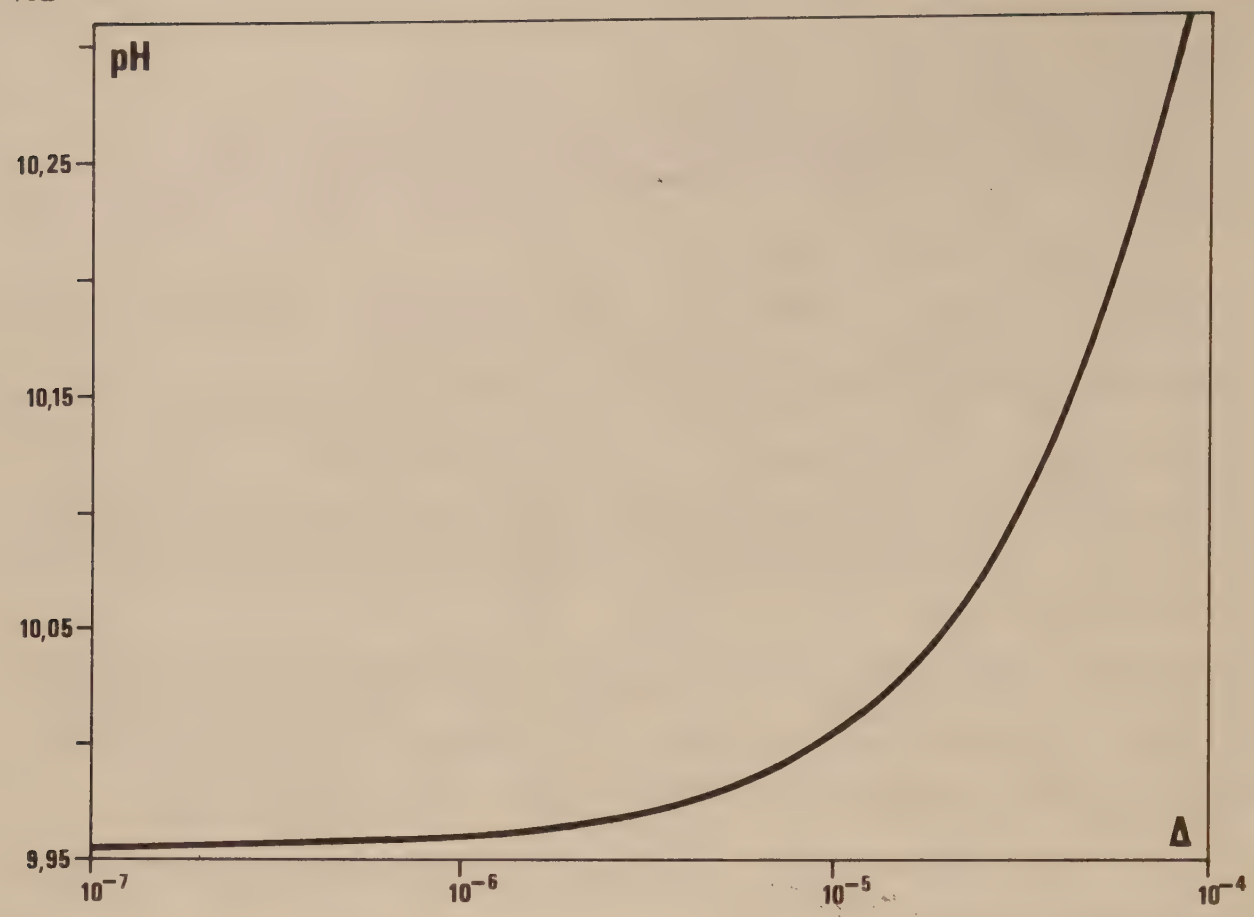


Fig. V.4 : Valeur calculée du p_H en fonction de la concentration en chaux Δ dans la solution

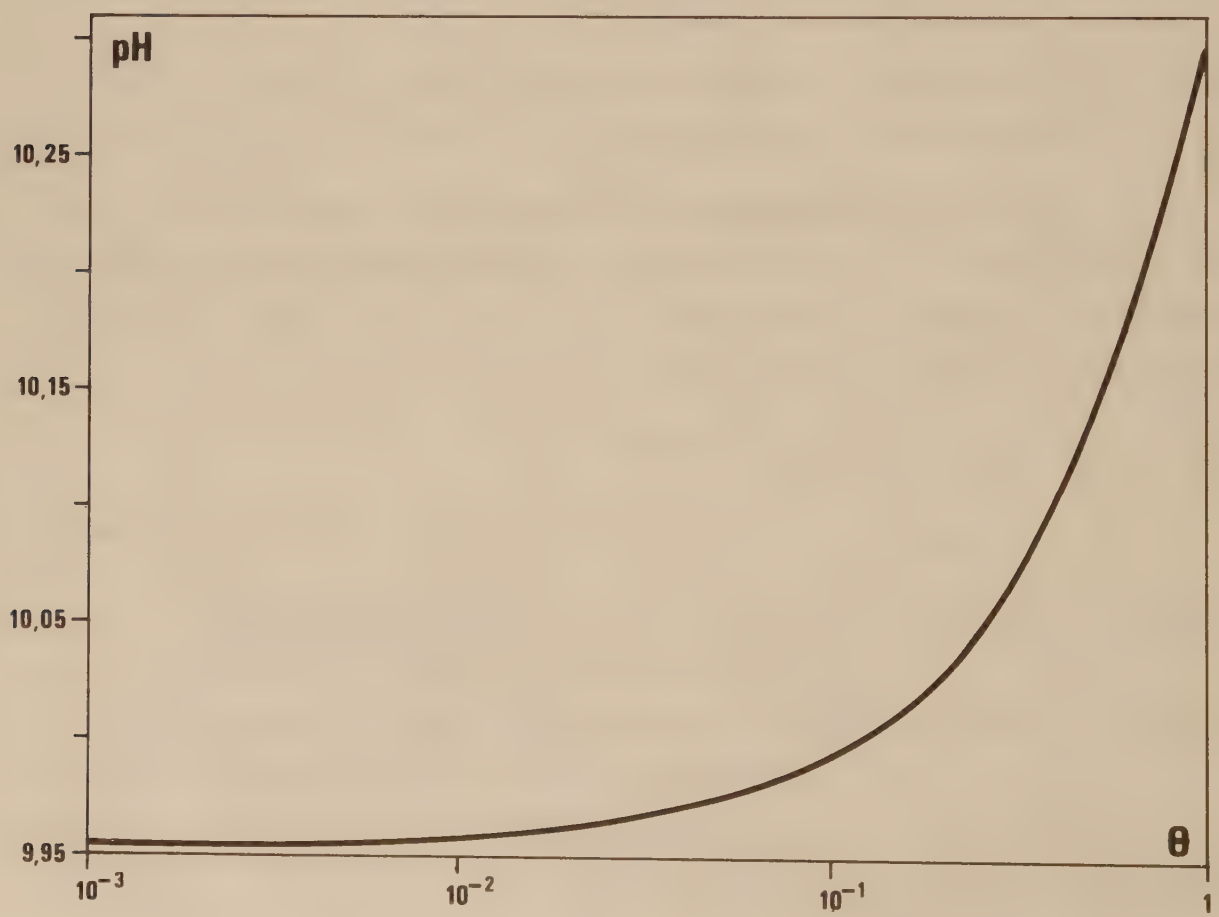


Fig. V.5 : Valeur calculée du p_H en fonction du degré de recouvrement de la calcite par la chaux

V.7. CONCLUSION

Cette étude sur le p_H des solutions saturées de calcite confirme les résultats obtenus par la mesure des chaleurs d'immersion ; elle apporte, de plus, des renseignements sur la réaction de recarbonatation de la surface des cristaux broyés et sur la présence ou non de traces d'anhydride carbonique encore physisorbé après le dégazage consécutif à la précédente réaction.

1) La calcite broyée est partiellement hydrolysée en surface. Lors du dégazage précédant l'introduction de la poudre dans l'eau, l'hydroxyde se décompose en oxyde. Dans ces conditions, la valeur mesurée du p_H est de 10,06. Dans cette valeur, entre une contribution des ions OH^- issus de la chaux formée. Un traitement approprié des poudres à l'anhydride carbonique abaisse la valeur mesurée du p_H à 9,98. Cette valeur est très proche de la valeur théorique que nous avons calculée et trouvée égale à 9,95. Comme il se trouve que cette valeur théorique calculée est égale à celle que nous avons mesurée dans le cas des solutions saturées de calcite non broyée et qu'il n'y a aucune raison pour que les p_H des solutions saturées - de calcite broyée et traitée - et non broyée diffèrent, nous admettons que cette différence de 0,03 unité de p_H est significative d'une recarbonatation non totale de la calcite broyée et traitée. Il convient cependant, d'être là très prudent, car nous sommes très près de la limite de la sensibilité des mesures. De plus, ce résultat prouve que la calcite broyée et traitée n'est pas recouverte de trace d'anhydride carbonique encore physisorbé, après dégazage, puisque la valeur du p_H de sa solution saturée est supérieure à celle du p_H d'une solution saturée de calcite non broyée dont on sait que la surface est, elle, exempte de toute trace d'anhydride carbonique.

Le calcul permet de déterminer l'effet qu'aurait, sur le p_H d'une solution saturée de calcite, la dissolution d'une fraction de monocouche superficielle d'hydroxyde. Il est ainsi trouvé qu'à un p_H de 9,98 correspond un taux de recouvrement de la calcite par la chaux égal à 0,07 et qu'à un p_H de 10,06 correspond un taux de recouvrement de 0,27.

2) La calcite non broyée par contre n'est pas hydrolysée. La valeur mesurée du p_H de sa solution saturée est égale à la valeur théorique calculée (9,95).

CHAPITRE VI

ANALYSE THERMIQUE ET SPECTROMETRIE DE MASSE

VI.1. POSITION DU PROBLEME

Nous essayons de retrouver les résultats obtenus par calorimétrie (Chap. IV) et par $p_H$métrie (Chap. V), en réalisant une analyse thermique des différentes poudres de calcite. Il s'agit là d'une méthode dynamique susceptible d'apporter des renseignements peut-être, a priori, difficilement reliables aux précédentes mesures, mais, en tous cas, directement comparables entre eux.

L'influence de la taille des particules et de la vitesse de chauffage sur la température de décomposition des carbonates est connue depuis longtemps [68] [69]. Une diminution de la taille des particules se traduit par un accroissement de la vitesse de décomposition. Une augmentation de la vitesse de chauffage se traduit par une élévation de la température pour laquelle la réaction est complète. Nous choisissons, comme type d'analyse, une analyse thermique à vitesse de décomposition constante (A.T.V.C.) qui permet de contrôler le débit de gaz produit par la décomposition et de le maintenir constant. Nous en donnons le principe plus loin (§ VI.3.2.).

Comme il n'est pas du tout certain qu'une analyse thermique, de quelque type soit-elle d'ailleurs : différentielle (A.T.D.), gravimétrique (A.T.G.), ou à vitesse de décomposition constante (A.T.V.C.), soit suffisamment sensible pour mettre en évidence la décomposition d'une fraction de monocouche de carbonate de calcium (par exemple 30 %) dans nos conditions d'expérience et que, de plus, l'interprétation des courbes d'analyse thermique est toujours délicate, nous captons et analysons la vapeur issue de la décomposition de la calcite à l'aide d'un spectromètre de masse. Ce dernier est branché à la sortie de l'appareil d'analyse thermique.

VI.2. MATERIAUX

Nous utilisons les mêmes poudres de calcite broyée et non broyée que lors des précédentes mesures et dont les caractéristiques sont données dans les paragraphes II.3.1.2. et II.3.2.2. Ces poudres sont différemment traitées : dégazées ou non, traitées à l'anhydride carbonique ou non. Mais nous opérons, dans chaque cas, sur des échantillons développant une surface de 0,5 m^2, soit donc avec 227 mg de calcite broyée et 1,25 g de calcite non broyée.

VI.3. APPAREILLAGE

Nous pouvons distinguer :

- L'appareil de traitement des poudres,
- L'appareil d'analyse thermique,
- Le spectromètre de masse.

VI.3.1. APPAREIL DE TRAITEMENT

Il est toujours le même (§ IV.3, Fig. IV.4). Il permet de réaliser les traitements thermiques et gazeux des poudres déjà définis dans les chapitres précédents et que nous rappelons brièvement pour chaque analyse. Cependant, l'ampoule contenant l'échantillon est de forme particulière (Fig. VI.1). Elle est en verre et elle est constituée d'une calotte hémisphérique, à fond plat et assez large (30 mm de diamètre), surmontée d'un tube de verre de 10 mm de diamètre et d'une longueur de 30 cm. Un robinet à vide R_1, à la partie supérieure du tube, permet d'isoler l'ampoule notamment lorsque, après traitement des poudres, on la sépare du bâti à vide pour la fixer sur l'appareil d'analyse thermique. La poudre est disposée dans cette ampoule en un lit très peu épais de quelques millimètres : ainsi, on effectue les traitements les plus efficaces, d'une part, et on réalise, lors de l'analyse thermique, des décompositions homogènes en établissant des gradients de pression et de température faibles, d'autre part.

VI.3.2. APPAREIL D'ANALYSE THERMIQUE A VITESSE DE DECOMPOSITION CONSTANTE

VI.3.2.1. Principe (Fig. VI.1)

Cet appareil permet d'effectuer une analyse thermique où le paramètre imposé et contrôlé n'est pas la température, comme dans les autres méthodes d'analyse thermique, mais le flux gazeux auquel le chauffage du four est asservi. Par contre, la température, qui est, de toutes les grandeurs, la plus facilement enregistrable dans une large gamme, est, elle, mesurée [70] [71].

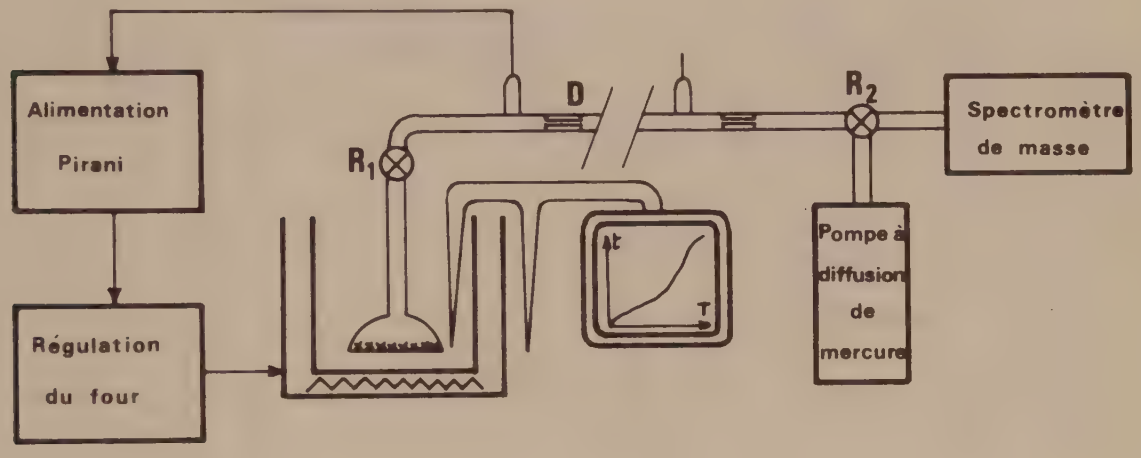


Fig. VI.1 : Schéma de principe d'un appareil d'analyse thermique à vitesse de décomposition constante

Dans cette technique, l'échantillon impose son programme. Il est dans une ampoule maintenue sous une pression inférieure à 10^{-5} Torr à travers un diaphragme D. Comme il n'y a pas de gaz vecteur, la pression dans l'ampoule est due uniquement à la dissociation thermique et le signal d'alimentation de la jauge PIRANI est transmis à la régulation du four qui a pour but de maintenir constante la pression du gaz au-dessus de l'échantillon. Puisque la pression du gaz est constante et que la pression en aval du diaphragme est elle-même maintenue constante, c'est que le débit à travers le diaphragme est constant et donc que la perte de masse se fait à vitesse constante. Cette perte de masse étant proportionnelle au temps, la température est une fonction de la masse perdue par l'échantillon. L'enregistrement est une courbe de température fonction du temps.

Il faut, cependant, souligner que dans notre cas, nous ne réalisons qu'approximativement une analyse thermique à vitesse de décomposition constante, car, ainsi que nous le verrons, l'échantillon perd continuellement de l'eau et de l'anhydride carbonique. Or,

- d'une part, l'indication de la jauge PIRANI dépend de la nature du gaz comme le montrent les diagrammes des pressions de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique en fonction de l'intensité du courant de jauge (Fig. VI.2) ;

- d'autre part, la résistance offerte par le diaphragme à l'écoulement du gaz dépend de la nature du gaz.

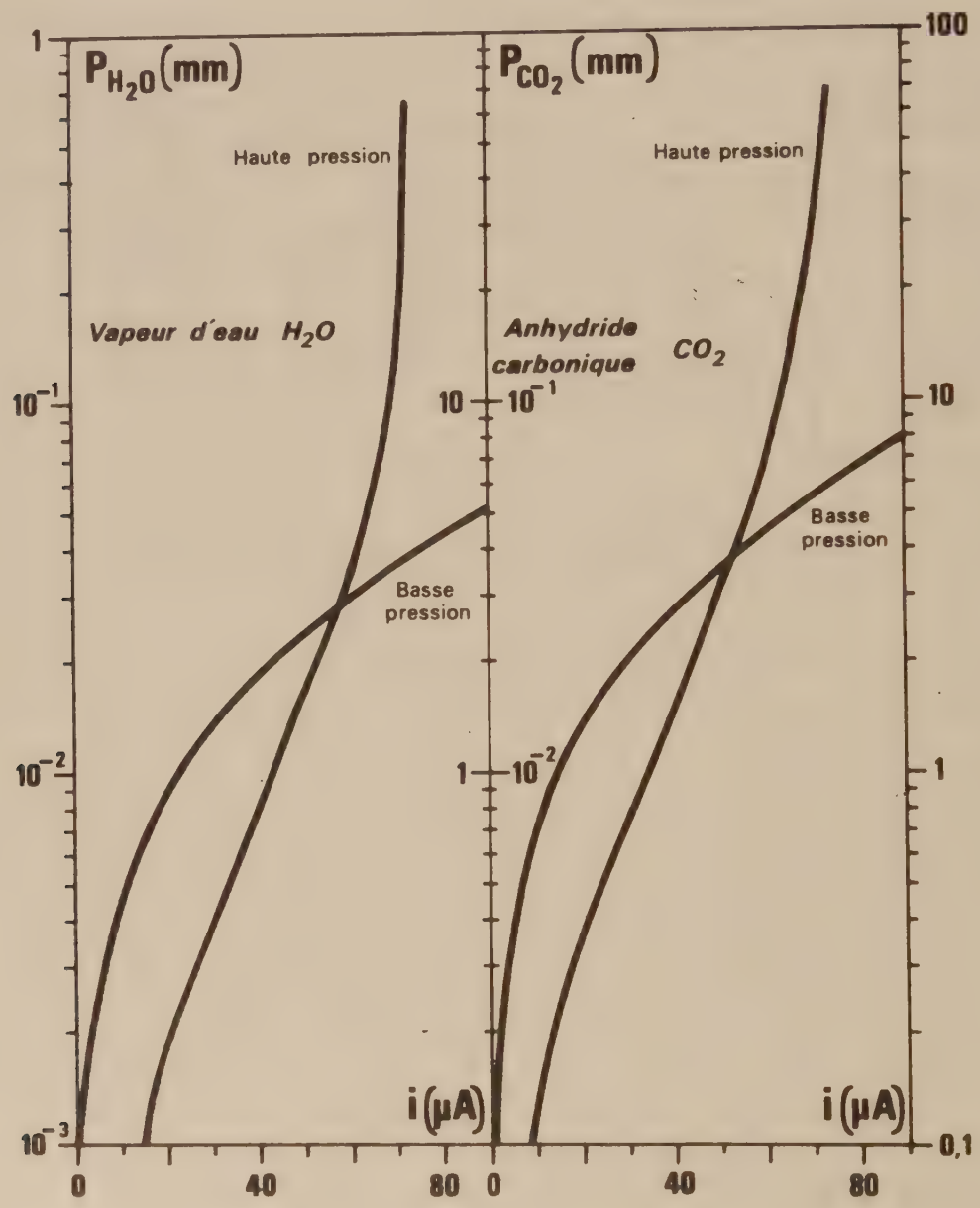


Fig. VI.2 : Pression de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique en fonction de l'intensité du courant de jauge PIRANI

En effet, le débit en masse à travers le diaphragme est régi, en régime moléculaire, par l'équation de KNUDSEN [72] :

$$v = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} \frac{d^3 (P - p)}{\ell \sqrt{\rho}}$$

où d est le diamètre du diaphragme,
ℓ, sa longueur,
ρ, la densité du gaz sous la pression unité,
P et p les pressions en amont et en aval du diaphragme.

VI.3.2.2. Description

Passons rapidement en revue les principaux organes de cet appareil déjà parfaitement décrit et détaillé par ROUQUEROL [71].

Nous avons déjà parlé de l'ampoule porte-échantillon, mais nous devons signaler que la voie du robinet à vide R_1 doit être très supérieure à celle du diaphragme.

Le four utilisé est un four tubulaire de 70 mm de diamètre intérieur, de 300 mm de haut, à résistance de kanthal apparente.

Les tubulures, en acier inoxydable, d'un diamètre intérieur de 20 mm sont constituées de différents éléments joints par des raccords rapides à joints toriques.

Les diaphragmes, constitués d'un disque de laiton ou d'acier inoxydable de 10 mm d'épaisseur et percé en son centre d'un orifice de diamètre variable (0,1-5 mm), sont amovibles et maintenus dans un manchon porte-diaphragme au moyen d'une bague filetée.

Le groupe de pompage comprend une pompe à diffusion de mercure et une pompe à palettes.Les pressions sont données en aval du diaphragme par une jauge PENNING et en amont de ce dernier par une jauge PIRANI dont le signal de sortie (dans notre cas, maintenu constant) est fourni au régulateur de chauffage.

La régulation peut remplir deux fonctions :
- la régulation en température,
- la régulation en pression.

C'est dans cette dernière fonction que nous l'utilisons. Néanmoins, une bascule automatique permettant de passer d'une fonction à l'autre offre la possibilité de combiner différents traitements thermiques.

Enfin, l'enregistreur à deux voies et à faible vitesse de déroulement (4 cm/heure) permet une inscription par points :

- par l'une des voies, et à titre de contrôle, de la pression au-dessus de l'échantillon (qui doit rester constante) ;
- par l'autre voie, de la température à l'aide d'un thermocouple platine - platine rhodié à 10 % et d'un dispositif de compensation de la température de la soudure froide.

VI.3.3. SPECTROMETRE DE MASSE

Le spectromètre de masse utilisé (QMG 5 Riber) comprend trois parties essentielles :

- la chambre d'ionisation,
- la chambre de filtrage,
- le tube multiplicateur d'électrons.

VI.3.3.1. Chambre d'ionisation

Un faible pourcentage des atomes ou des molécules du courant moléculaire pénétrant dans la chambre d'ionisation est ionisé par un bombardement d'électrons émis par un filament. L'intensité du courant filament est réglable et stabilisée.

La chambre d'ionisation comprend :

- le filament,
- la cage d'ionisation proprement dite,
- la plaque d'extraction des électrons,
- trois lentilles servant à extraire et à focaliser les ions formés, puis à les introduire, dans les meilleures conditions de vitesse et de positionnement, dans la chambre de-filtrage quadripolaire. On montre que l'énergie avec laquelle un ion entre dans la chambre de filtrage est déterminée par le potentiel appliqué sur la cage d'ionisation.

VI.3.3.2. Chambre de filtrage

La chambre quadripolaire de filtrage, fixée à l'extrémité de la chambre d'ionisation, est constituée de quatre barres cylindriques de 14 cm de long environ, fixées sur des isolateurs en alumine et enfermées dans un cylindre en acier inoxydable. Dans cette chambre, les ions sont, d'une part, accélérés, la tension des barres étant élevée par rapport à celle de la cage d'ionisation et sont, d'autre part, séparés par un champ électrique alternatif selon leur rapport masse/charge. Ce champ électrique est tel que lorsqu'un faisceau de particules est introduit dans ce champ, les particules qui sont dans une certaine bande de rapport masse/charge convergent vers l'axe alors que les trajectoires des autres particules s'en éloignent. Dans le premier cas, les particules continuent leur route vers le tube multiplicateur ; dans le second cas, elles sont captées par l'un des cylindres du quadripôle.

Pratiquement des tensions alternative et continue sont appliquées aux deux paires de barres. Les variations, automatique ou manuelle, de la fréquence et de l'amplitude de la tension alternative ainsi que de l'intensité de la tension continue permettent l'analyse du faisceau. L'ensemble du spectre $\frac{m}{e}$ couvert est de 1 à 50.

VI.3.3.3. Tube multiplicateur d'électrons

Les ions ayant traversé la chambre de filtrage arrivent sur la cathode du tube multiplicateur fixé à la sortie de la chambre. Ils ont une énergie suffisante pour arracher un ou plusieurs électrons. Le courant ionique est ainsi transformé en un courant électronique. Les électrons rebondissent sur une succession de 14 dynodes dont l'émission secondaire de chacune d'elles amplifie finalement le courant électronique initial (émis par la première dynode) dans un rapport variant entre 10^5 et 10^6. Ainsi amplifiée, l'intensité du courant électronique de sortie du tube multiplicateur est comprise entre 10^{-4} et 10^{-8} A. et est applicable en tant que signal d'entrée sur un enregistreur, avec un temps de balayage minimum de 100 ms.

VI.3.3.4. Pompe ionique

Enfin, tous ces organes ayant été conçus pour travailler dans l'ultra-vide, il faut mentionner la présence d'une pompe ionique, à enterrement de titane, permettant de travailler en continu à des pressions inférieures à 10^{-5} Torr.

VI.4. ANALYSES

VI.4.1. GRANDEURS MESUREES

Nous recueillons donc les enregistrements :
- sur l'appareil d'analyse thermique, de la température et de la pression de la vapeur au-dessus de l'échantillon en fonction du temps ;
- à la sortie du spectromètre de masse, des spectres d'analyse de la vapeur et de la pression totale dans le spectromètre en fonction du temps.

Nous avons donc à tout moment :
- la température à laquelle est porté l'échantillon,
- les pressions de la vapeur en amont et en aval du diaphragme, donc le débit à travers ce dernier (qui est, rappelons-le, constant),
- la composition de cette vapeur.

En effet, un pic caractérise un type d'ions de rapport $\frac{m}{e}$ donné et la hauteur de ce pic est proportionnelle au nombre des ions du type considéré. Bien entendu, dans la chambre d'ionisation les molécules sont non seulement ionisées mais également dissociées, si bien que dans les cas qui nous intéressent de l'eau et de l'anhydride carbonique, on recueille pour l'eau les pics des ions H^+, OH^+, H_2O^+ et pour l'anhydride carbonique, ceux des ions C^+, CO^+, CO_2^+. Mais ceci n'est pas gênant car, pour un potentiel d'ionisation donné et pour une molécule donnée, le rapport des différents types d'ions formés est constant, à température constante. Or le spectromètre étant placé assez loin de l'appareil d'analyse thermique nous supposons que l'analyse de la vapeur est réalisée à température ambiante et que les éventuels produits de dissociation d'une molécule décomposée dans l'ampoule porte-échantillon ont le temps de se recombiner avant d'être introduits dans la chambre d'ionisation.

VI.4.2. TECHNIQUE OPERATOIRE

Après traitement de la poudre, l'ampoule, robinet à vide fermé, est placée sur l'appareil d'analyse thermique. L'échantillon est alors sous une pression de l'ordre de 10^{-5} Torr. Le vide est donc fait dans les canalisations par les pompes à palettes et à diffusion de mercure jusqu'à établissement d'une pression de part et d'autre du diaphragme du même ordre de grandeur. A ce moment, par l'intermédiaire du robinet R_2 (Fig. VI.1), on isole les pompes à palettes et à diffusion de mercure et on continue à faire le vide

par la pompe ionique. Dès que la pression dans le spectromètre (et donc en aval du diaphragme) est de l'ordre de 10^{-6} Torr, on met en route le spectromètre qui donne ainsi une analyse des gaz résiduels dans les tubulures. Puis, on ouvre le robinet à vide de l'ampoule porte-échantillon ; on commence alors l'analyse thermique et l'analyse de la composition de la vapeur au-dessus de l'échantillon. Il faut bien insister sur le fait que la vapeur au-dessus de l'échantillon est totalement conduite dans le spectromètre et donc intégralement analysée. Mais avant de continuer, revenons sur le spectromètre et sur ses limites.

VI.4.3. LIMITATION DU SPECTROMETRE DE MASSE

Pour nos types d'expériences, la limitation du spectromètre QMG 5 réside essentiellement dans le fait que l'intensité du courant - filament (courant d'émission des électrons) est très mal stabilisée, si bien que la hauteur d'un pic peut varier de 100 % d'un spectre au suivant alors que tout laisse penser, par ailleurs, que la composition de la vapeur, elle, n'a pas varié. Nous ne pouvons donc prendre que des valeurs moyennes. De plus, nous n'avons pas, dans le spectre, de signal indépendant de la composition de la vapeur qui pourrait être pris comme référence, si ce n'est celui du titane, mais qui est trop faible pour être utilisable. Par contre, le signal de l'ion H^+ décroît très lentement et très régulièrement au cours de l'analyse si bien que nous le prenons comme un indicateur de la stabilité de l'intensité du courant - filament : ainsi, une brusque variation de la hauteur du pic de l'ion CO_2^+ traduit un changement dans la composition de la vapeur, si la hauteur du pic du proton H^+ reste constante ; par contre, une variation de la hauteur du pic de l'ion CO_2^+ accompagnée d'une variation proportionnelle de la hauteur du pic de l'ion H^+ ne fait que traduire un "saut de tension". Dans tous nos graphiques, nous portons donc les intensités des signaux des ions CO_2^+ et H^+ ainsi que le rapport de ces intensités.

VI.4.4. ETALONNAGE

L'étalonnage consiste à injecter dans le spectromètre de masse une quantité connue d'anhydride carbonique et à mesurer l'effet produit, c'est-à-dire à faire la somme des hauteurs de tous les pics des ions CO_2^+ ou encore à intégrer la courbe enveloppe de ces pics. L'anhydride carbonique utilisé est celui provenant d'une décomposition avancée de la calcite. La quantité

injectée d'anhydride carbonique est déterminée par pesée de l'ampoule porte-échantillon en début et en fin d'expérience. L'imprécision relative de l'étalonnage provient bien davantage de l'erreur commise lors des pesées et évaluée à 10 % (on détermine des pertes de masse de quelques mg. sur des poids d'une centaine de grammes) que de celle due à la détermination de la hauteur moyenne du pic de l'ion CO_2^+. En effet, compte tenu du grand nombre de pics enregistrés, on peut considérer que cette hauteur moyenne est connue avec une assez bonne précision (5 %).

Les étalonnages sont réalisés dans les conditions des expériences avec un diaphragme de 0,32 mm et une pression de gaz au-dessus de l'échantillon fixée à 60 µ. Dans ces conditions, le débit de gaz à travers le diaphragme est de l'ordre de 80 µg/heure, ce qui correspond à la décomposition d'une demi-monocouche de calcite à l'heure (§ VI.6).

Nous réalisons les étalonnages dont les caractéristiques de l'analyse thermique sont résumées dans la figure VI.3.

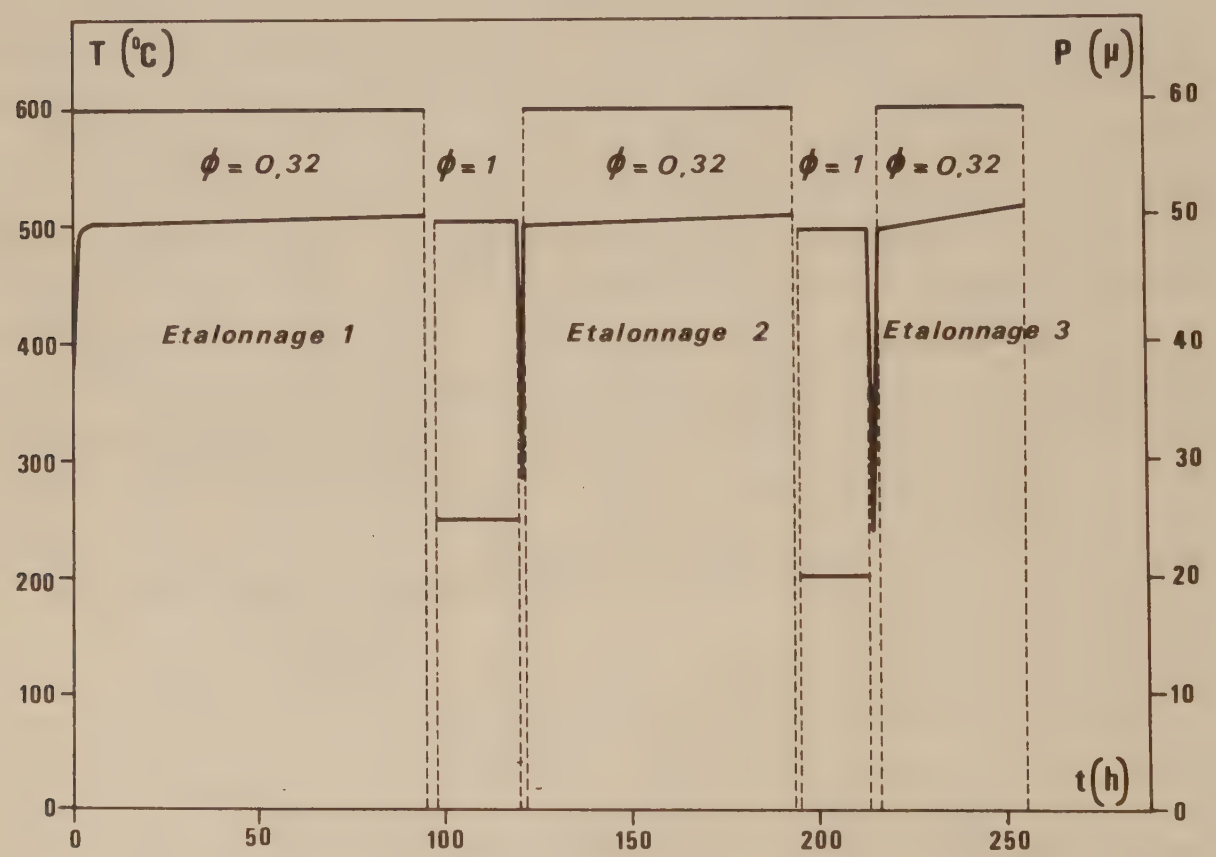


Fig. VI.3 : Température et pression de vapeur de l'échantillon, au cours des étalonnages, en fonction du temps

Nous effectuons d'abord un premier étalonnage, de 94 heures, pour lequel une perte de masse de l'échantillon de 6,4 mg correspond aux pics des ions CO_2^+ enregistrés (Fig. VI.4). La hauteur moyenne de ces pics est de 169 mm. Comme il apparaît que le rapport des hauteurs des pics des ions CO_2^+ et H^+ croît avec le temps (Fig. VI.5), quoique nous nous trouvions depuis longtemps sur le palier de décomposition, nous avançons cette dernière en utilisant un diaphragme de plus grande ouverture (ϕ = 1 mm), ce qui nous impose de diminuer la pression de consigne à 20 µ, compte tenu de la faible masse initiale de l'échantillon (Fig. VI.3). Ce dernier perd ainsi 11 mg en 16 heures.

Nous effectuons alors un second étalonnage que nous ne retenons cependant pas à cause de l'imprécision sur les pesées et de la grande dispersion de la hauteur des pics (Fig. VI.6). Néanmoins, l'échantillon perd environ 5 mg et il se dégage encore de l'eau (Fig. VI.7). Comme précédemment, nous accélérons la décomposition en remettant un diaphragme de 1 mm de diamètre et en abaissant à nouveau la pression de consigne à 20 µ (Fig. VI.3). L'échantillon perd encore 10 mg en 17 heures.

Nous faisons donc un troisième étalonnage de 46 heures pour lequel la perte de masse de l'échantillon est de 3,5 mg. La hauteur moyenne des pics des ions CO_2^+ est de 175 mm (Fig. VI.8). Quoique le produit ait perdu environ le cinquième de sa masse initiale, on observe toujours la présence d'eau au cours de ce troisième étalonnage. Néanmoins, il apparaît que le rapport des hauteurs des signaux des ions CO_2^+ et H^+ devient constant (Fig. VI.9). Nous utilisons ce dernier étalonnage pour nos calculs. Il est d'ailleurs assez conforme au premier.

VI.5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Comme dans chaque chapitre, nous considérons d'abord le cas des cristaux broyés, puis celui des cristaux non broyés. Jusqu'à présent, nous avons étudié la variation des grandeurs caractéristiques des cristaux en fonction de leur température de dégazage, que ces derniers aient été ou non traités à l'anhydride carbonique. De même, à présent, nous suivons la composition de la vapeur au-dessus de l'échantillon, prétraité ou non, en fonction de la température à laquelle il est porté. Dans chaque cas considéré, nous donnons, en effet, la courbe d'analyse thermique et les graphiques des hauteurs des pics des ions CO_2^+ et H^+ ainsi que le graphique du rapport de ces hauteurs.

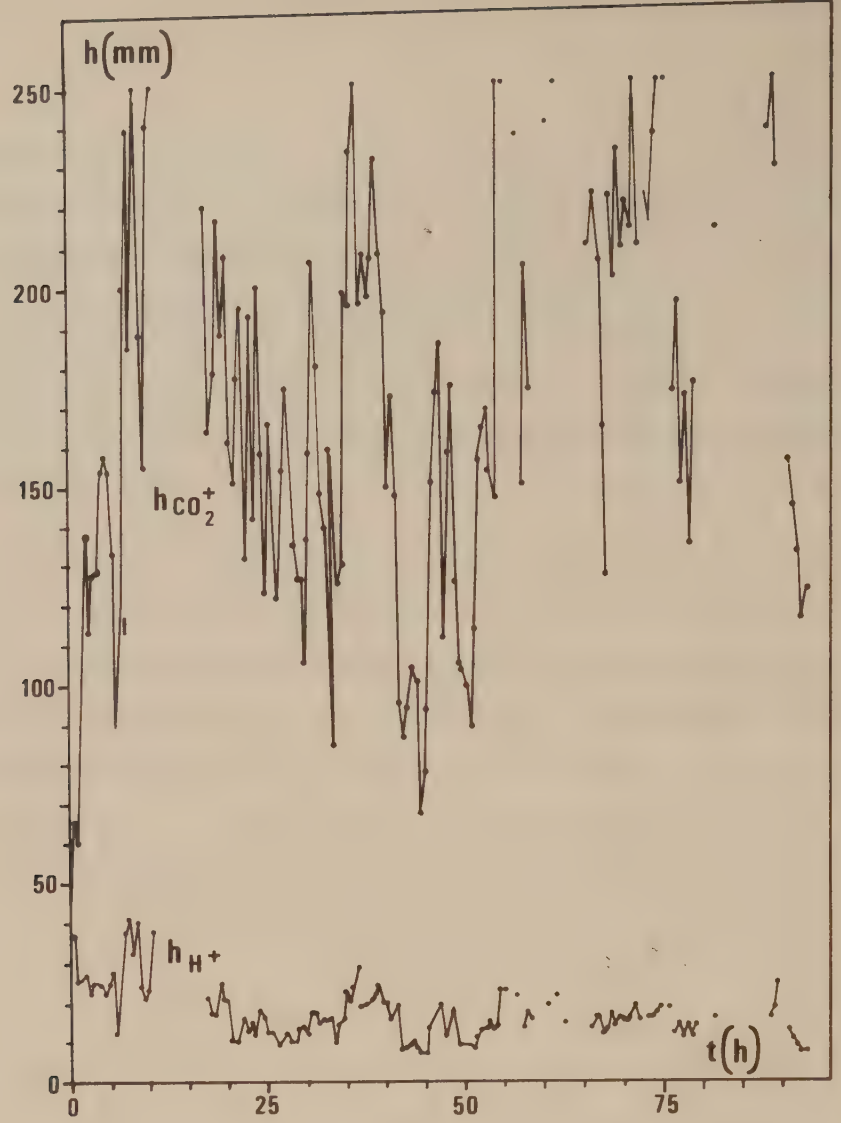


Fig. VI.4 : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+, en fonction du temps, dans l'étalonnage 1

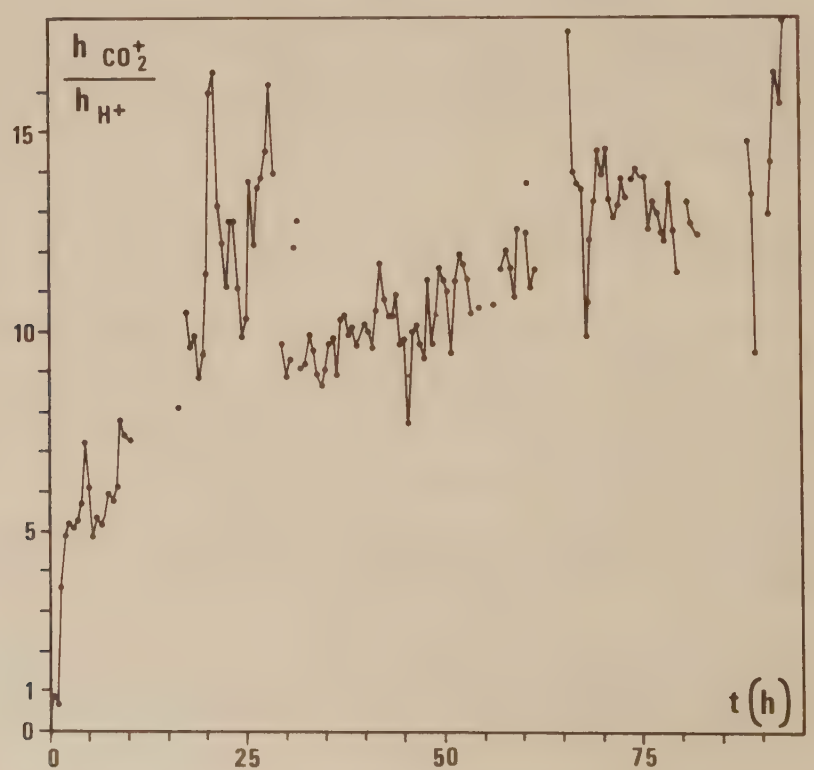
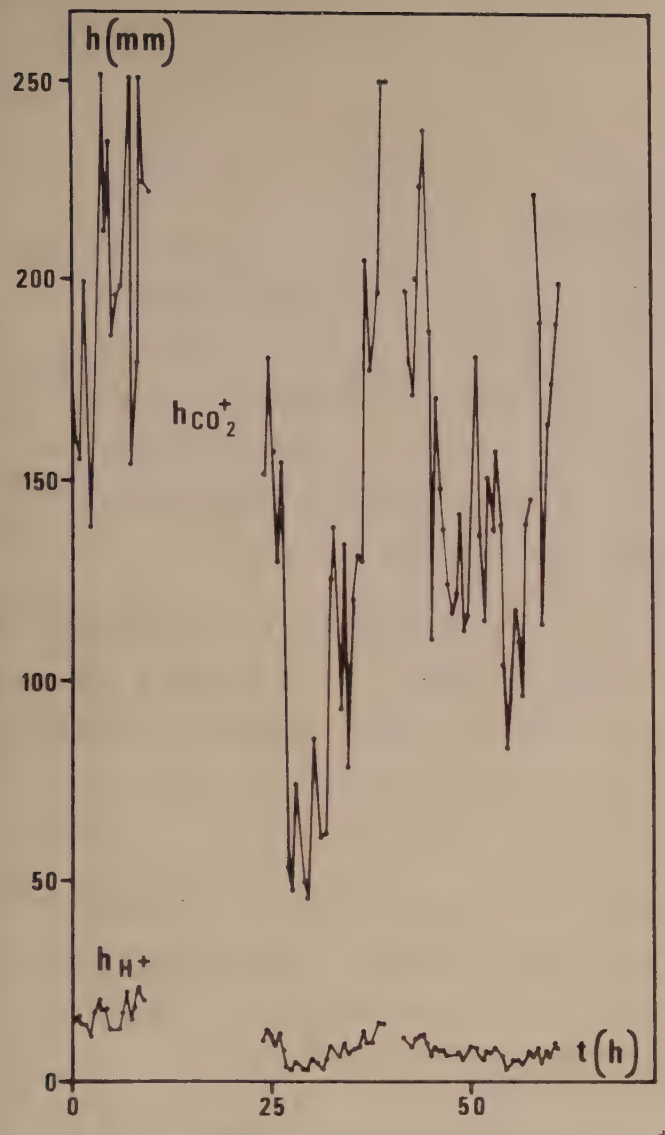


Fig. VI.5 : Rapport des hauteurs des pics des ions CO_2^+ et H^+, en fonction du temps, dans l'étalonnage 1



Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+ en fonction du temps.

Fig. VI.6. : dans l'étalonnage 2

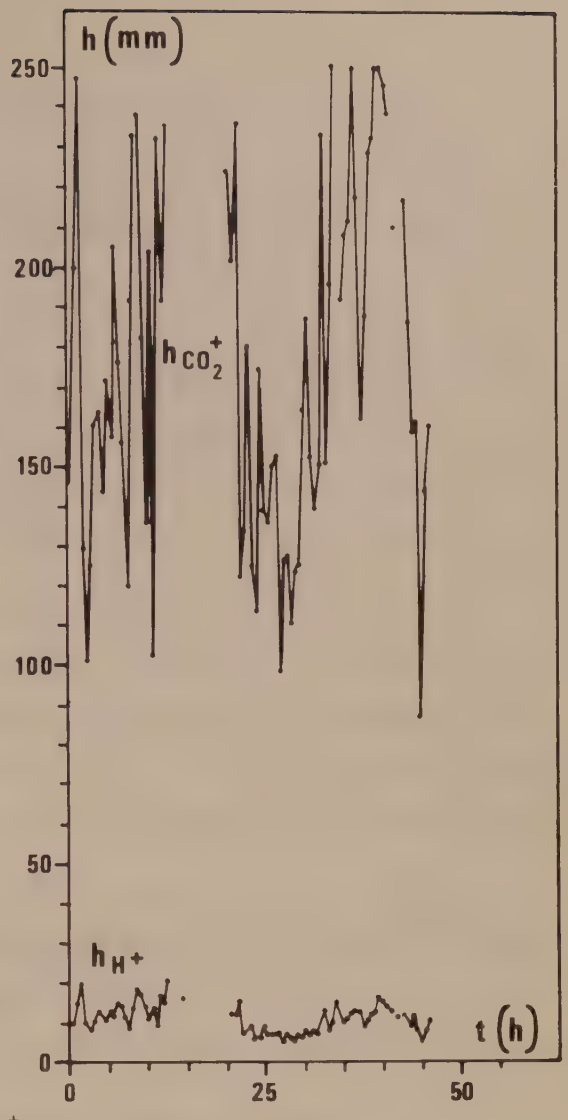
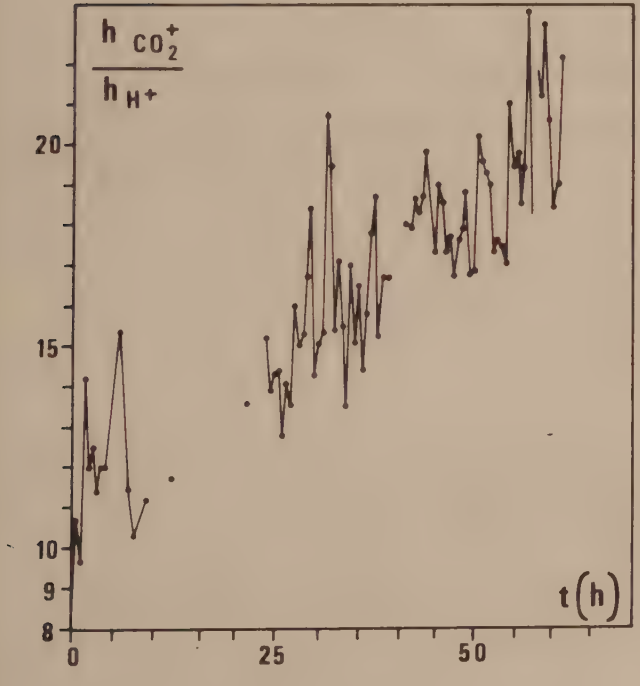


Fig. VI.8 : dans l'étalonnage 3



Rapport des hauteurs des pics des ions CO_2^+ et H^+ en fonction du temps,

Fig. VI.7 : dans l'étalonnage

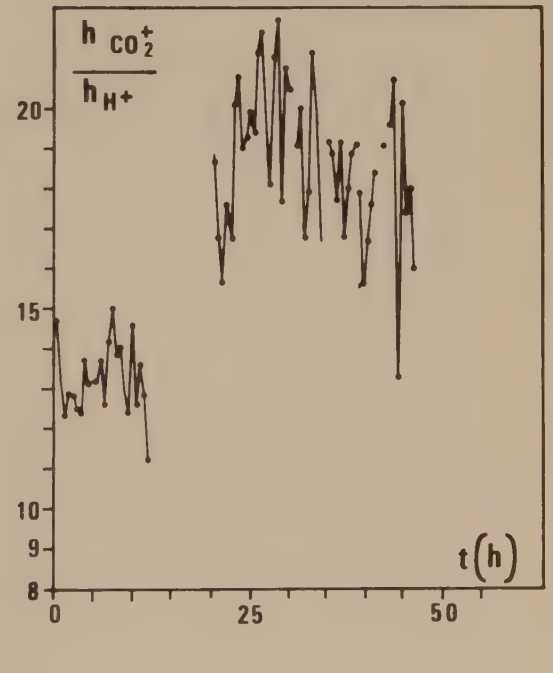


Fig. VI.9 : dans l'étalonnage 3

VI.5.1. CAS DES CRISTAUX BROYES

VI.5.1.1. Cristaux broyés et dégazés

La poudre de calcite broyée est préalablement dégazée à température ambiante, sous une pression de 10^{-5} Torr, pendant 8 heures. On passe la poudre, ainsi dégazée et maintenue sous vide, en analyse thermique où la pression de consigne est fixée à 60 µ et on analyse la vapeur. La considération des courbes d'analyse thermique (Fig. VI.10) et d'analyse de la composition de la vapeur (Fig. VI.11) nous amène à faire les remarques suivantes :

1) Sur les deux diagrammes, on voit que la décomposition volumique de la calcite est atteinte en 23 heures. Elle se traduit, sur la courbe d'analyse thermique, par un palier de température pour une valeur de cette dernière de 500°C (Fig. VI.10) et, sur la courbe d'analyse de la vapeur, par un brusque accroissement de la hauteur des pics des ions CO_2^+ (Fig. VI.11).

2) Sur la courbe d'analyse thermique, on note un point d'inflexion pour une valeur de la température de 380°C (Fig. VI.10). Sur toutes les autres courbes d'analyse thermique (des mêmes cristaux traités et des cristaux non broyés), ce point particulier se situe à une valeur de 400°C.

3) Sur la courbe d'analyse de la composition de la vapeur, depuis le temps 5h (ou la température de 150°C) et jusqu'à la décomposition volumique de la calcite, les signaux des ions CO_2^+ et H^+ se chevauchent et sont d'intensités voisines et constantes (Fig. VI.11). Nous nous servirons de cette remarque.

4) Si, dans l'intervalle de temps considéré précédemment (5h-23h), la hauteur des pics de l'ion CO_2^+ est, en moyenne, trois fois supérieure à celle des mêmes pics de l'intervalle (0h-5h), ceci ne signifie pas qu'il y ait une décomposition superficielle de la calcite. Il semble, en effet, que dans ce cas, nous devions nous attendre à une bouffée d'anhydride carbonique, donc à une brusque montée de la hauteur des pics correspondants, suivie d'un abaissement relatif.

Cependant, l'augmentation de la hauteur du pic de l'ion CO_2^+ est compréhensible si l'on considère que l'eau se dégage essentiellement avant 150°C. Au-delà de cette température il reste moins d'eau dans la vapeur et, par voie de conséquence, le signal de l'anhydride carbonique est plus important.

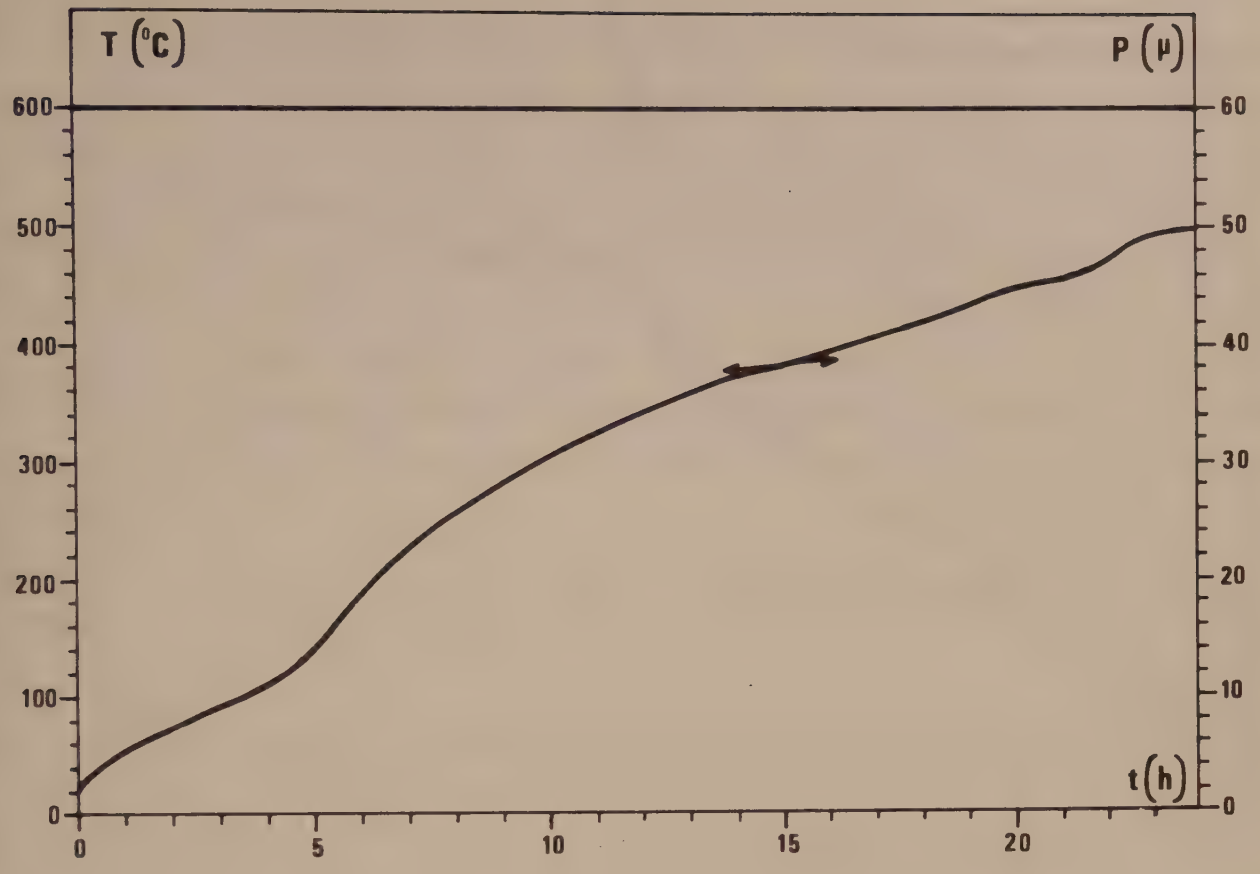


Fig. VI.10 : Température et pression de vapeur d'un échantillon de calcite broyée, préalablement dégazée, en fonction du temps

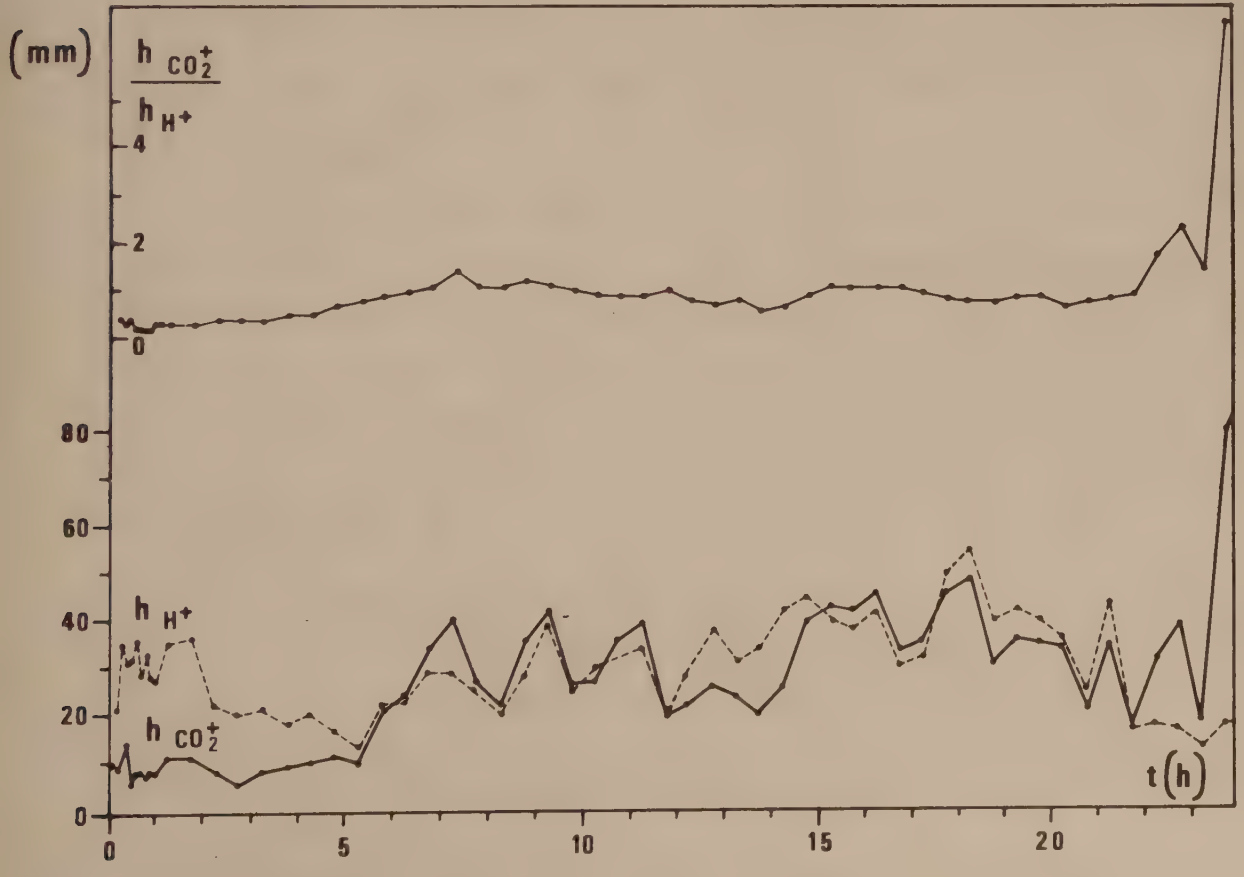


Fig. VI.11 : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+ et rapport de ces hauteurs, en fonction du temps, pour un échantillon de calcite broyée, préalablement dégazée

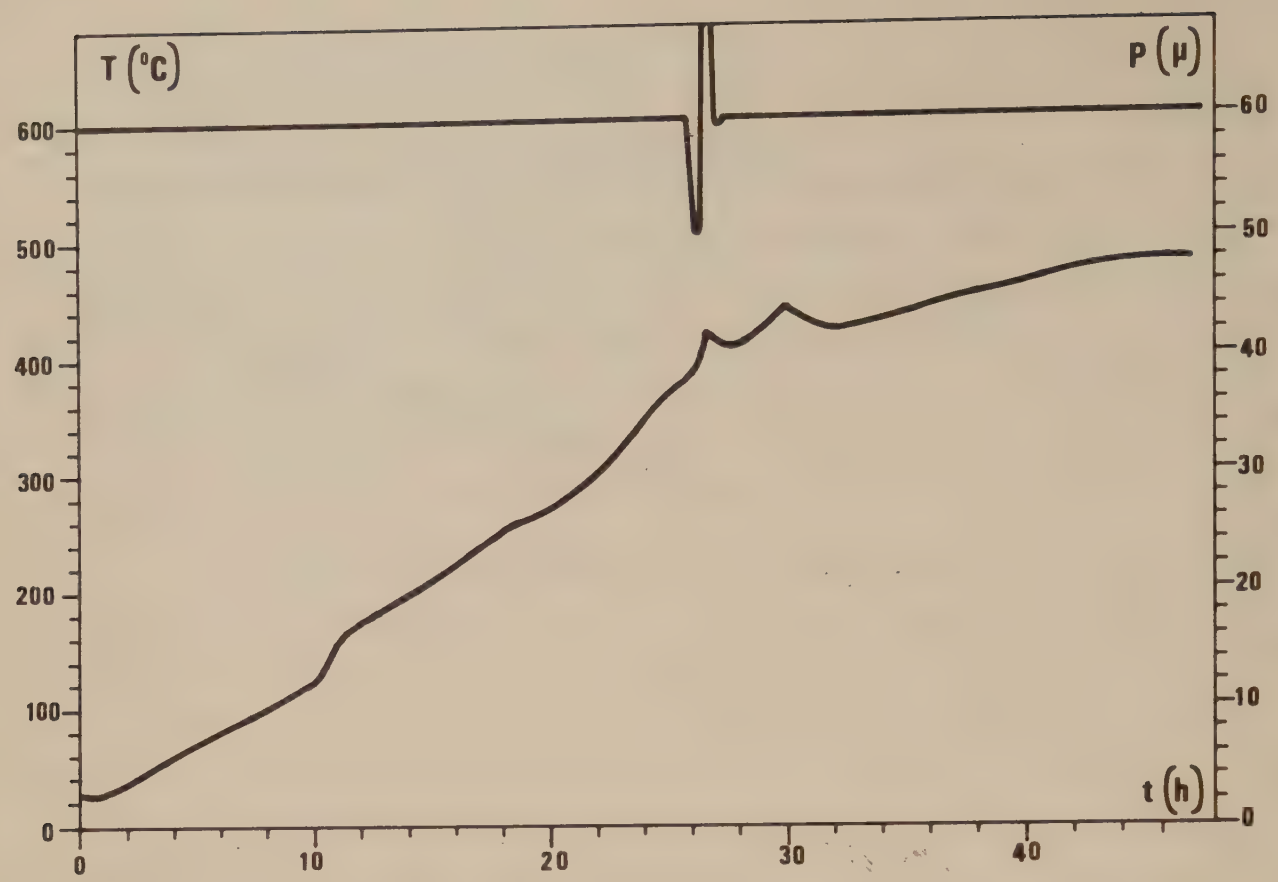


Fig. VI.12 : Température et pression de vapeur d'un échantillon de calcite broyée, non dégazée, en fonction du temps

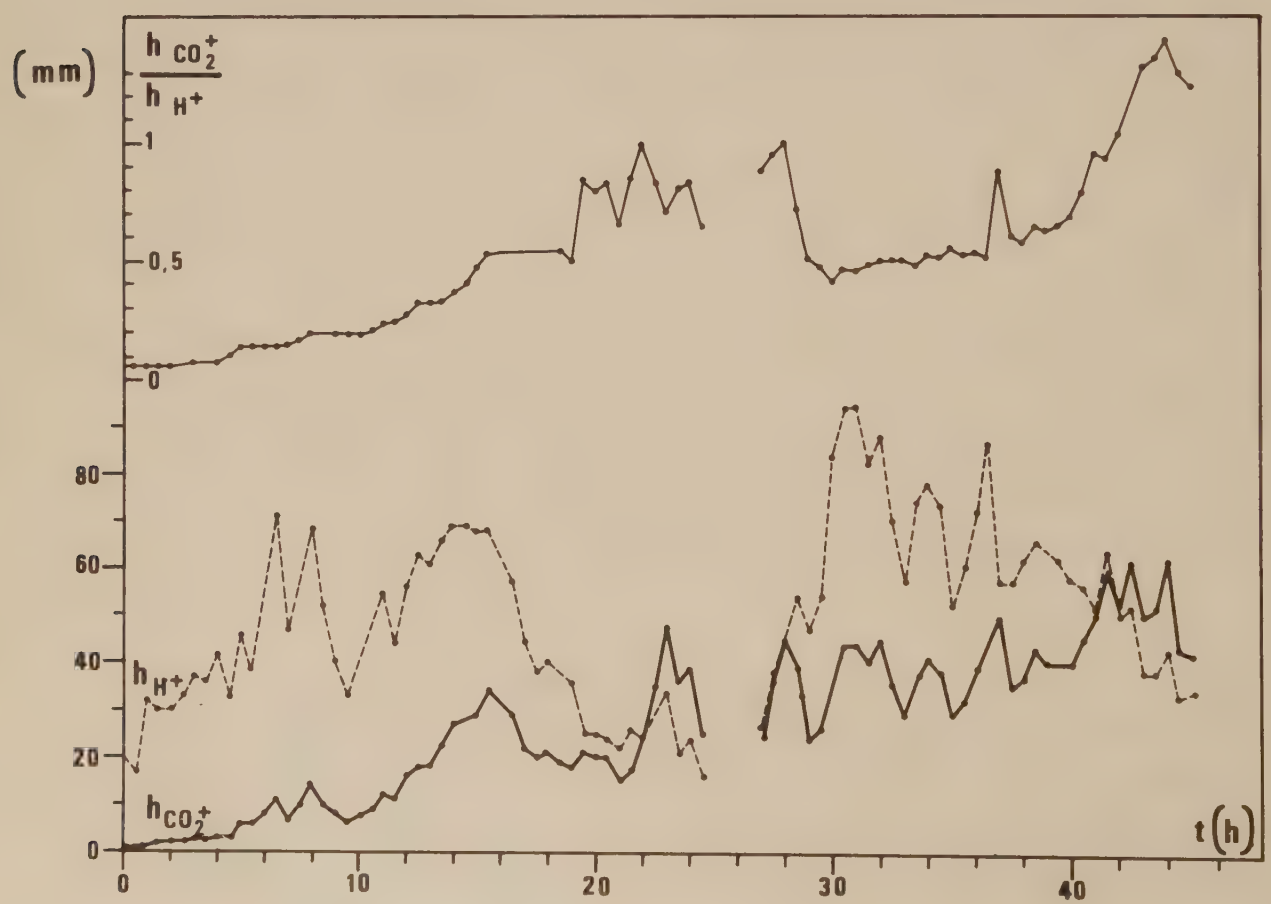


Fig. VI.13 : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+ et rapport de ces hauteurs, en fonction du temps, pour un échantillon de calcite broyée, non dégazée

5) En début d'analyse le signal de l'ion CO_2^+ est d'intensité relativement grande (10 mm) ; mais il n'est pas non plus significatif d'une décomposition de la calcite, en raison de ce que nous venons précisément de dire. Et si, à titre de comparaison, un échantillon de calcite broyée, non préalablement dégazée, soumis à une analyse thermique de mêmes caractéristiques, laisse apparaître un pic de l'ion CO_2^+ de hauteur très inférieure, notamment en début d'analyse, c'est simplement parce que l'anhydride carbonique présent est "dilué" dans beaucoup plus d'eau (Fig. VI.12) (Fig. VI.13). L'accident sur la courbe d'analyse thermique, au point d'abscisse 23h, correspond à la fermeture du robinet à vide au-dessus de l'échantillon pendant quelques minutes (Fig. VI.12).

VI.5.1.2. Cristaux broyés, traités à l'anhydride carbonique et dégazés

La poudre de calcite broyée est prétraitée dans les conditions qui ont donné les valeurs de la chaleur d'immersion et du p_H minimales : elle est portée à 350°C sous 10^{-5} Torr pendant 8 heures, puis soumise à un traitement à l'anhydride carbonique de quatre fois 10 heures et, enfin, dégazée à température ambiante sous 10^{-5} Torr pendant 8 heures. La poudre est alors passée en analyse thermique. On recueille les courbes d'analyse thermique (Fig. VI.14) et d'analyse de la vapeur (Fig. VI.15). Elles diffèrent très nettement de celles obtenues avec les cristaux broyés, simplement dégazés (Fig. VI.10 et Fig. VI.11) :

1) On atteint beaucoup plus rapidement (en 10 heures) la décomposition volumique de la calcite car l'eau a été chassée plus complètement lors du prétraitement thermique à 350°C, en particulier l'eau de constitution. La décomposition volumique de la calcite se traduit, sur la courbe d'analyse thermique, par un palier de température pour une valeur de cette dernière de 520°C (Fig. VI.14) et, sur la courbe d'analyse de la vapeur, par une brusque augmentation de la hauteur des pics de l'ion CO_2^+ (Fig. VI.15).

2) Sur la courbe d'analyse thermique, on note un point d'inflexion pour une valeur de la température de 400°C, plus marqué que dans le cas précédent (Fig. VI.14). Cependant, dans les deux cas, la pente de la courbe décroît avant le point d'inflexion et croît ensuite.

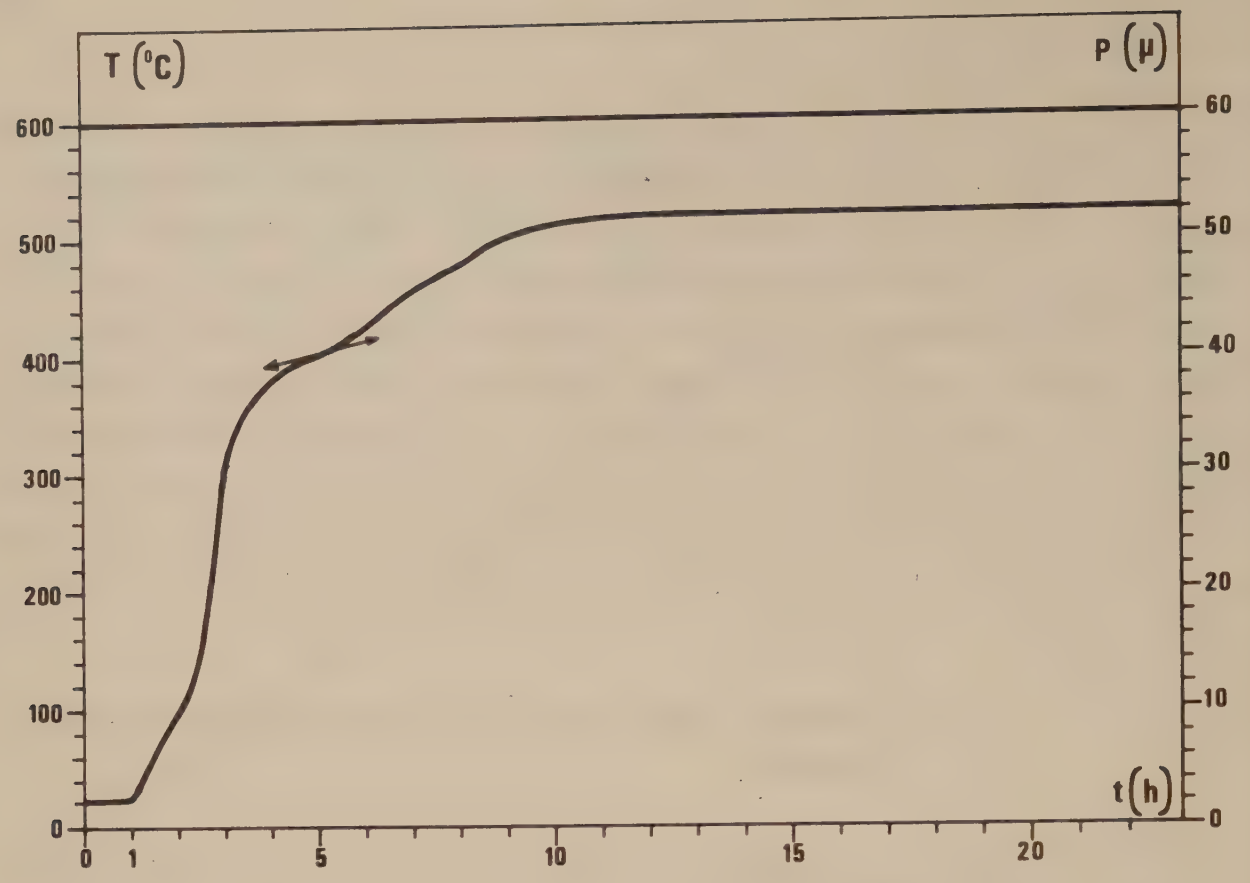


Fig. VI.14 : Température et pression de vapeur d'un échantillon de calcite broyée, traitée thermiquement, puis à l'anhydride carbonique, et dégazée, en fonction du temps

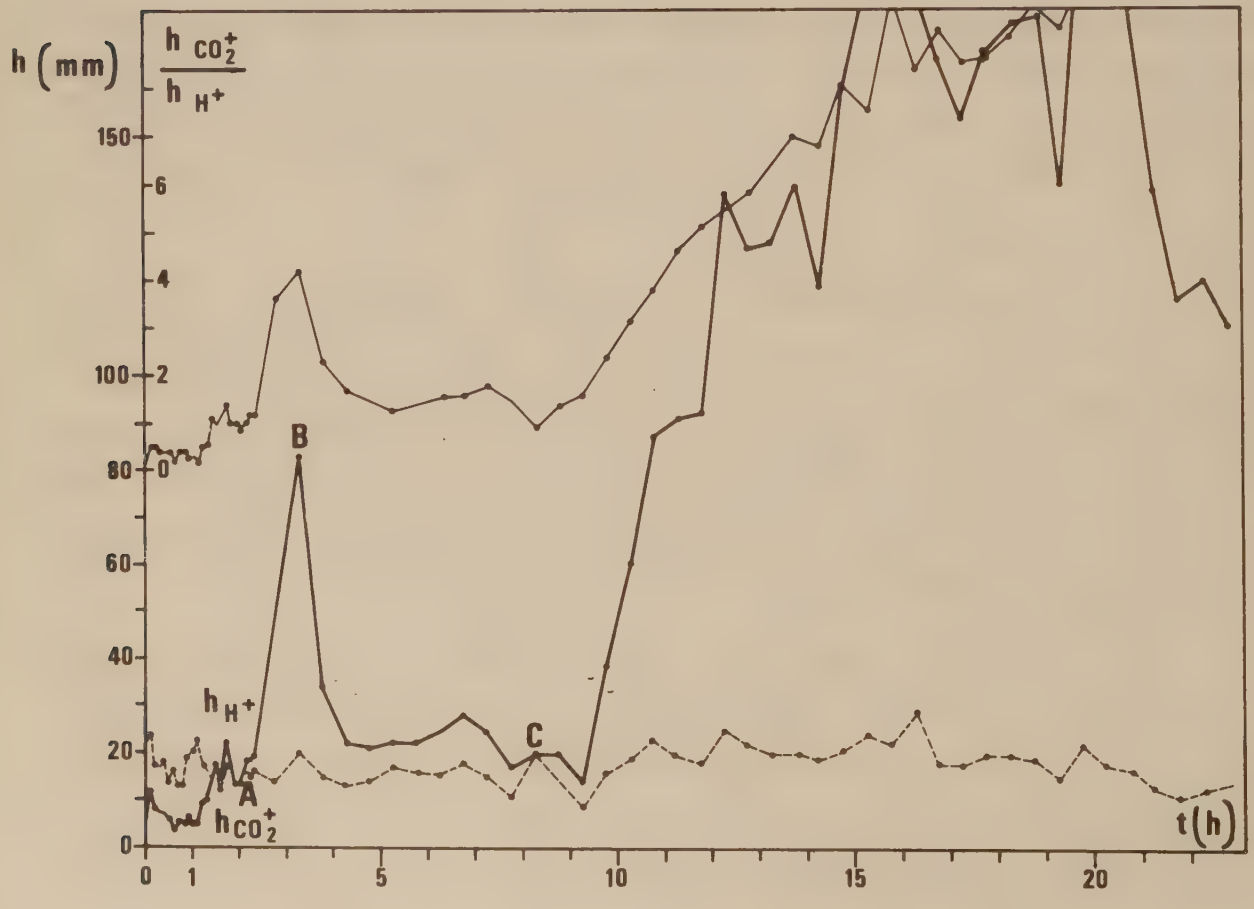


Fig. VI.15 : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+ et rapport de ces hauteurs, en fonction du temps, pour un échantillon de calcite broyée, traitée thermiquement, puis à l'anhydride carbonique, et dégazée

3) Sur la courbe d'analyse de la vapeur (Fig. VI.15), on voit que l'anhydride carbonique issu du traitement et qui n'a pas réagi chimiquement avec l'oxyde de calcium superficiel, a été totalement désorbé lors du dégazage. En effet, le signal de l'ion CO_2^+, en début d'analyse, est d'intensité voisine de celui obtenu avec les cristaux simplement dégazés (Fig. VI.11) et pour un même rapport des intensités des signaux des ions CO_2^+ et H^+.

4) Au bout de deux heures d'analyses et pour une température voisine de 100°C, on observe le départ d'une soudaine bouffée d'anhydride carbonique dont l'effet se fait sentir presque jusqu'au moment où l'on a la décomposition volumique de la calcite (Fig. VI.15). Cette constatation repose sur le fait que le rapport des hauteurs des pics des ions CO_2^+ et H^+, qui atteint un maximum supérieur à 4, reste relativement élevé (entre 1 et 2) alors que, dans le cas des cristaux simplement dégazés, ce rapport est approximativement constant et voisin de 1. La quantité d'anhydride carbonique dégagée dans cette bouffée peut donc être représentée par l'aire ABC comprise entre les courbes des hauteurs des pics des ions CO_2^+ et H^+.

Considérons maintenant le cas des cristaux non broyés.

VI.5.2. CAS DES CRISTAUX NON BROYES

VI.5.2.1. Cristaux non broyés et dégazés

La poudre de calcite non broyée est dégazée à température ambiante, sous une pression de 10^{-5} Torr, pendant 8 heures. Elle est alors étudiée en analyse thermique où la pression de consigne est, comme dans les autres cas, fixée à 60 µ et la composition de sa vapeur est caractérisée. La considération des courbes d'analyse thermique (Fig. VI.16) et d'analyse de la composition de la vapeur (Fig. VI.17) amène aux constatations suivantes :

1) La décomposition volumique de la calcite (non représentée ici) est atteinte beaucoup plus lentement que dans le cas des cristaux broyés ayant subi le même traitement, quoique l'analyse thermique soit réalisée sur des échantillons de même surface (5000 cm^2). Ceci signifie que la quantité de gaz qui se dégage est une fonction de la surface, mais également du volume de l'échantillon.

2) Sur la courbe d'analyse thermique, le point d'inflexion apparaît très marqué pour une valeur de la température de 400°C (Fig. VI.16). Cependant, contrairement aux cas des cristaux broyés, la pente de la courbe croît avant le point d'inflexion et décroît après.

3) Sur le diagramme d'analyse de la composition de la vapeur (Fig. VI.17), l'intensité du signal de l'ion CO_2^+ est relativement forte et, en particulier, plus forte que celle du signal du proton H^+ dès que la température de 100°C est atteinte, c'est-à-dire au bout de deux heures. Cependant, ce trait ne semble pas traduire une décomposition superficielle de la calcite qui se caractérise, nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, par un départ d'anhydride carbonique intense et brusque (Fig. VI.15). Il va être intéressant, ici, d'établir une comparaison avec le cas des mêmes cristaux non broyés, mais traités à l'anhydride carbonique, puis dégazés.

VI.5.2.2. Cristaux non broyés, traités à l'anhydride carbonique et dégazés

La poudre de calcite non broyée est portée à 150°C, sous 10^{-5} Torr, pendant 8 heures, puis elle est soumise à un traitement fractionné à l'anhydride carbonique de quatre fois 10 heures et, enfin, elle est dégazée à température ambiante, sous 10^{-5} Torr, pendant 8 heures. Elle est passée en analyse thermique. On recueille alors les diagrammes d'analyse thermique (Fig. VI.18) et d'analyse de la composition de la vapeur (Fig. VI.19). Il apparaît les points suivants :

1) Comme précédemment, la décomposition volumique de la calcite, non apparente sur les diagrammes donnés ici, est atteinte beaucoup plus lentement que dans le cas des cristaux broyés développant une même surface. Par contre, la montée en température se fait sensiblement à même vitesse que dans le cas des mêmes cristaux non broyés, simplement dégazés.

2) Sur la courbe d'analyse thermique, le point d'inflexion apparaît, pour une valeur de la température de 400°C, moins marqué que dans le cas précédent des mêmes cristaux non traités. Cependant, la pente de la courbe, avant et après le point d'inflexion, varie de la même manière (Fig. VI.18).

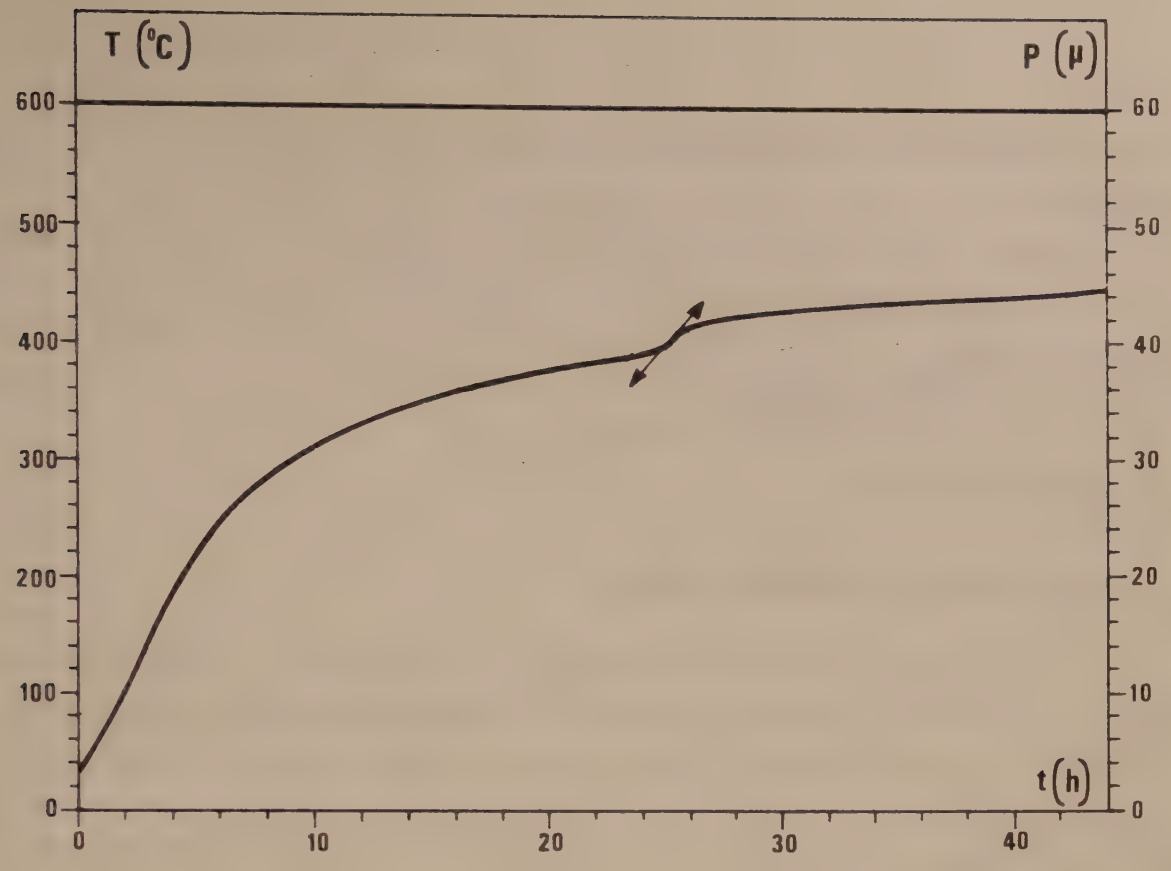


Fig. VI.16 : Température et pression de vapeur d'un échantillon de calcite non broyée, préalablement dégazée, en fonction du temps

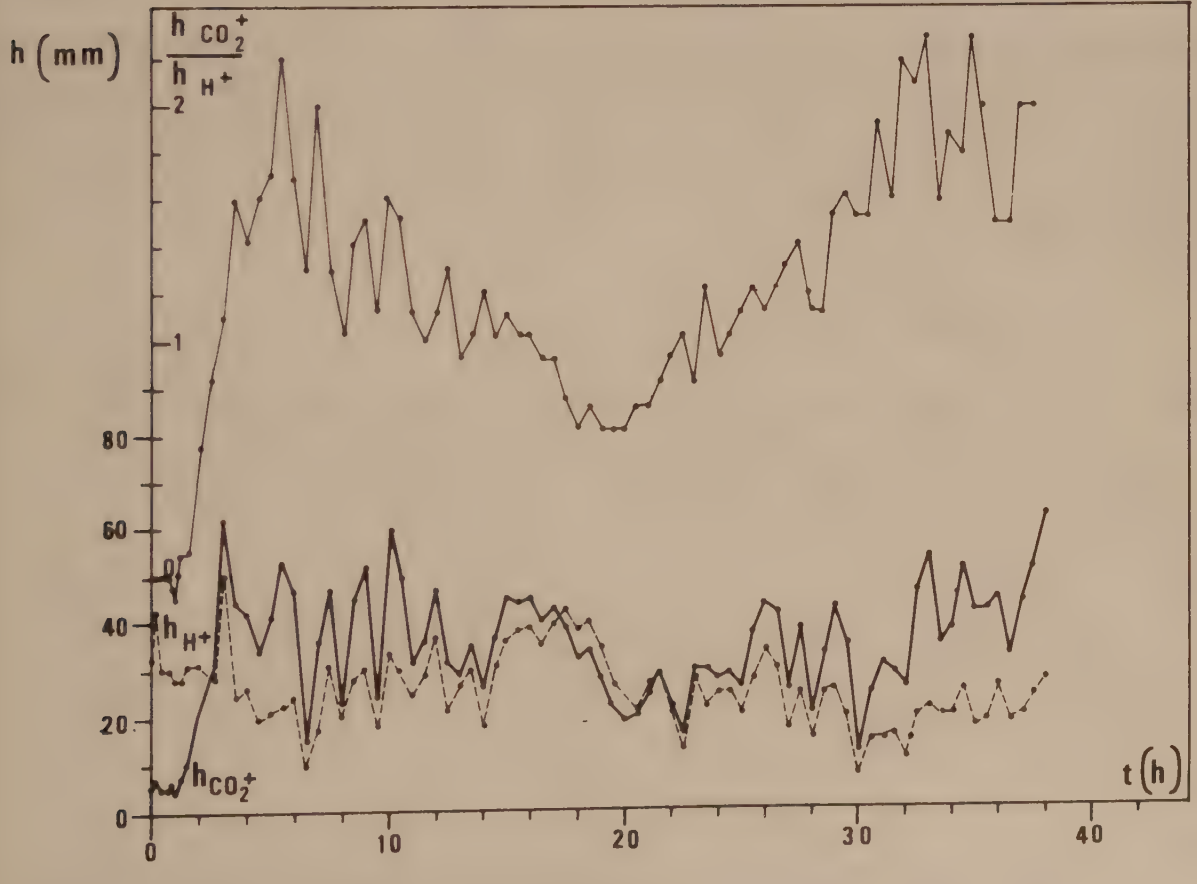


Fig. VI.17 : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+ et rapport de ces hauteurs, en fonction du temps, pour un échantillon de calcite non broyée, préalablement dégazée

3) Sur le diagramme d'analyse de la composition de la vapeur, la hauteur des pics de l'ion CO_2^+ est sensiblement moins importante, pour une température donnée, que dans le cas précédent des mêmes cristaux simplement dégazés. En particulier, on note ce trait inattendu (Fig. VI.19) : la hauteur des pics de l'ion CO_2^+ est toujours inférieure à celle des pics de l'ion H^+, alors que c'était l'inverse précédemment.

VI.6. INTERPRETATION

VI.6.1. CAS DES CRISTAUX BROYES

Les courbes d'analyse thermique et d'analyse de la composition de la vapeur des cristaux broyés et traités à l'anhydride carbonique montre que ces derniers laissent échapper une bouffée de ce même gaz à une température voisine de 100°C (Fig. VI.14 et Fig. VI.15). Nous nous proposons d'évaluer la quantité d'anhydride carbonique ainsi dégagée et de l'exprimer en nombre de couches de carbonate décomposé.

La comparaison des courbes d'analyse de la composition de la vapeur des cristaux non traités (Fig. VI.11) et traités (Fig. VI.15) permet de définir la quantité d'anhydride carbonique dégagée à 100°C, à partir de la calcite recarbonatée, comme étant représentée par l'aire ABC, comprise entre les courbes joignant les sommets des pics des ions CO_2^+ et H^+ (Fig. VI.15). Nous avons évalué cette aire à :

$$A = 1125 \text{ mm}^2$$

Il s'agit là, sans doute, d'une valeur par défaut, car l'enregistrement des spectres est, à ce moment de l'expérience, automatique et programmé à un spectre toutes les demi-heures. (En continu, nous recueillons 6 spectres à l'heure).

L'étalonnage 3 montre qu'un départ de 3,5 mg d'anhydride carbonique correspond, si nous ramenons les abscisses des étalonnages à celles des expériences, à une aire égale à :

$$A_o = 175 \times 460 = 8{,}05.10^4 \text{ mm}^2$$

Donc, à l'aire A, correspond une quantité d'anhydride carbonique dégagée, égale à :

$$x = 3{,}5 \quad \frac{1125}{8{,}05.10^4} = 4{,}9.10^{-2} \text{ mg}$$

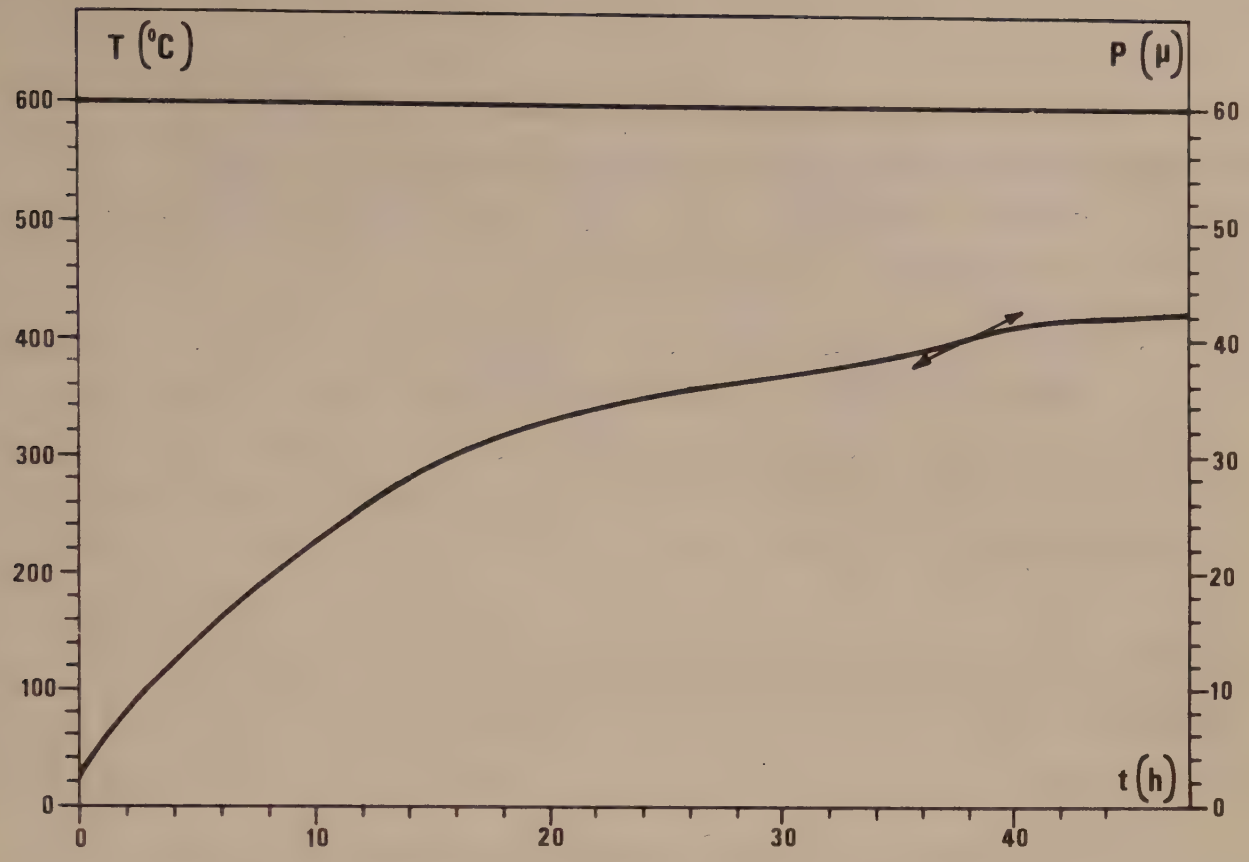


Fig. VI.18 : Température et pression de vapeur d'un échantillon de calcite non broyée, traitée thermiquement, puis à l'anhydride carbonique,et dégazée, en fonction du temps

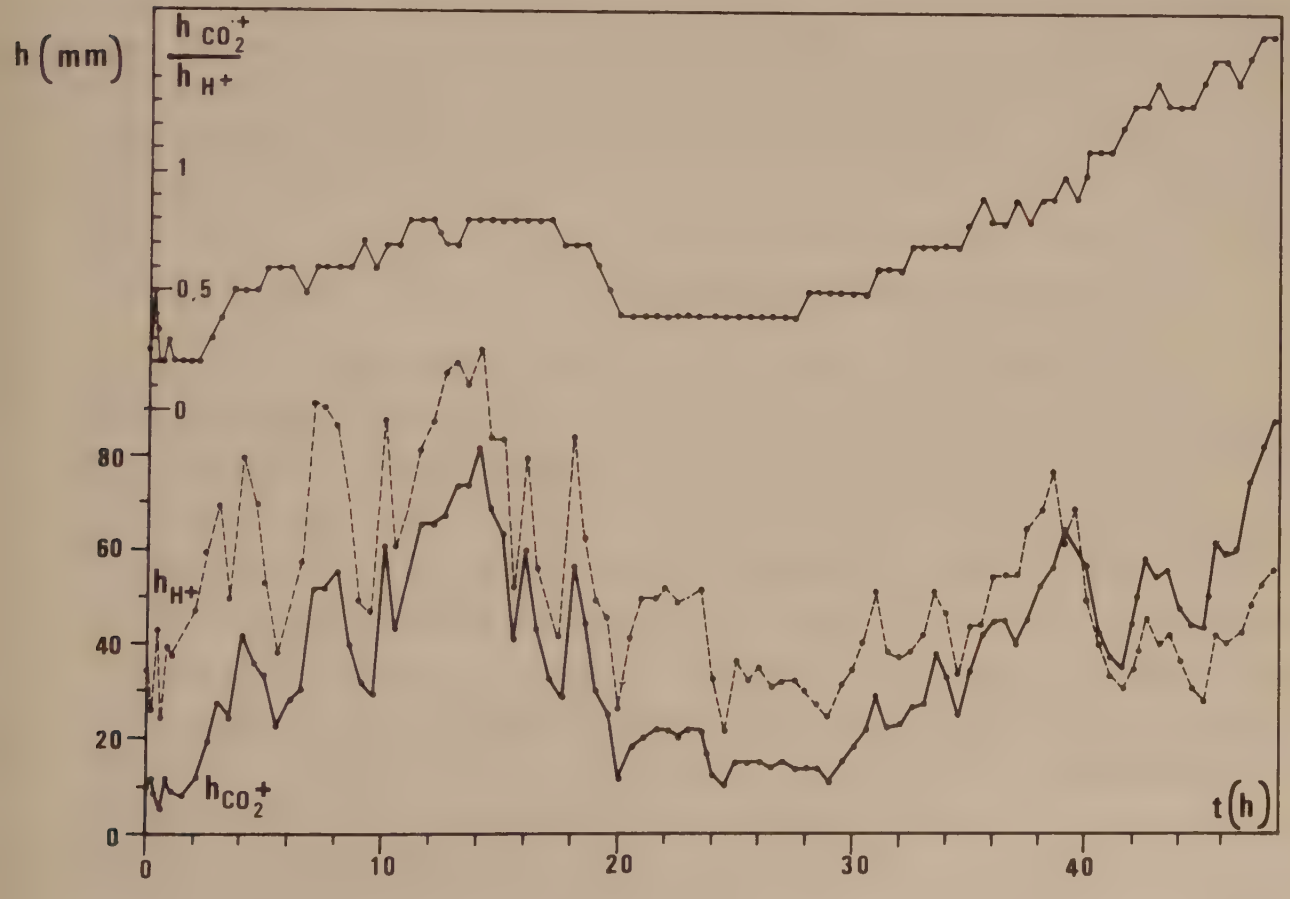


Fig. VI.19 : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+ et rapport de ces hauteurs, en fonction du temps, d'un échantillon de calcite non broyée, traitée thermiquement, puis à l'anhydride carbonique, et dégazée

Qu'est-ce que cela représente en couche de carbonate de calcium ? Nous avons opéré sur 5.10^3 cm^2. Une molécule de calcite ayant une aire de 20,2 $Å^2$, l'échantillon présente, nous l'avons vu, $4,105.10^{-6}$ molécule .g. superficielle . La décomposition d'une monocouche de calcite se traduit donc par le départ de :

$$44 \times 10^3 \times 4,105.10^{-6} = 0,181 \text{ mg de } CO_2.$$

La fraction de couche décomposée est donc :

$$\frac{4,9.10^{-2}}{18,1.10^{-2}} = 0,27$$

Autrement dit, initialement, 27 % de la surface de la calcite broyée est hydrolysée. Ce résultat est conforme à ceux de calorimétrie et de $p_H$métrie.

Remarque :

Il n'est pas étonnant d'observer une décomposition superficielle de la calcite recarbonatée aux alentours de 100°C, alors que les études précédentes la faisaient apparaître dès 50°C. En effet, nous opérons ici sous une pression de 60 µ,au lieu de 10^{-5} Torr dans les autres cas.D'ailleurs, cette incidence de la pression sur la température de décomposition n'est pas inattendue puisque le palier de température de la décomposition volumique de la calcite se situe à 500°C, au lieu de 430°C dans les mesures des chaleurs d'immersion et de p_H.

VI.6.2. CAS DES CRISTAUX NON BROYES

Les courbes d'analyse de la composition de la vapeur des cristaux non broyés présentent des hauteurs de pics de l'ion CO_2^+ relativement plus élevés pour les cristaux non traités que pour les mêmes cristaux traités à l'anhydride carbonique, ce qui est pour le moins surprenant. Etant donné qu'il n'y a pas d'explication à cela, il faut bien admettre que la hauteur relativement grande des pics de l'ion CO_2^+ pour les cristaux non traités n'est pas significative et que, en tout état de cause, un traitement à l'anhydride carbonique est sans effet sur la surface de la calcite non broyée. Cette dernière n'est donc pas hydrolysée.

VI.7. CONCLUSION

Cette étude confirme donc les résultats obtenus par les mesures des chaleurs d'immersion et de p_H.

1) La calcite broyée est partiellement hydrolysée en surface. Après recarbonatation de la surface par un traitement approprié à l'anhydride carbonique, l'analyse thermique de l'échantillon considéré crée le départ d'une quantité de ce même gaz que la spectrométrie de masse permet d'analyser et d'estimer quantitativement : elle correspond à la décomposition de 27 % de la monocouche superficielle. Ceci signifie que la surface de la calcite broyée est initialement recouverte par 27 % de chaux.

De plus le spectre d'analyse de la vapeur de la calcite broyée et traitée montre qu'après dégazage à froid, la surface des cristaux est exempte de trace d'anhydride carbonique.

2) La calcite non broyée, par contre, n'est pas hydrolysée.

VI.8. CONCLUSION GENERALE

1) La surface de la calcite broyée et non traitée est très active vis-à-vis de l'eau (à un point tel que la chaleur d'immersion est supérieure à la chaleur de réaction chimique de l'oxyde de calcium sur l'eau) parce qu'elle est désorganisée lors du broyage, d'une part, et parce que, étant partiellement hydrolysée initialement, elle est partiellement décomposée lors des traitements thermiques, sous vide, d'autre part.

2) La surface de la calcite broyée et restructurée par un traitement thermique, sous vide, à haute température, ne possède plus les propriétés de la surface initiale (la chaleur d'immersion est plus faible). Elle semble, de plus, dissociée à un taux légèrement variable suivant la méthode d'investigation utilisée : 0,35 d'après la calorimétrie, 0,27 d'après la spectrométrie, 0,28 d'après la $p_H$métrie.

3) Une recarbonatation de la surface de la calcite, décomposée à 30 % environ, permet d'obtenir des valeurs de la chaleur d'immersion voisines pour les cristaux broyés (540 ergs/cm^2) et pour les cristaux non broyés (480 ergs/cm^2). Cependant, la méconnaissance de la valeur de l'énergie de surface de la calcite interdit de tirer des conclusions sur la valeur de l'énergie interfaciale calcite - eau.

4) Pour la dissociation de la surface de la calcite broyée, nous pouvons émettre deux hypothèses :

a) La surface présente deux types de faces :

- des faces denses (de croissance ou de clivage) parfaitement stables
- des faces non denses (de broyage) particulièrement actives.

Les traitements thermiques et gazeux n'ont d'action que sur ce dernier type de face .

b) La surface ne présente pratiquement pas de face dense , mais pour des raisons chimiques ou plus vraisemblablement cristallographiques, elle ne peut se dissocier qu'à 30 %.

5) La surface de la calcite non broyée, composée de faces denses d'équilibre et, par ailleurs, non dissociée, est par contre relativement peu réactive vis-à-vis de l'eau.

CHAPITRE VII

ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE DE MOLECULES DE CHLORHYDRATES D'ALKYLAMINE SUR LA CALCITE

VII.1. GENERALITES

Les mesures des chaleurs d'immersion, de $p_H$métrie et de spectrométrie de masse montrent que le comportement général de la calcite dépend énormément de l'état de surface des cristaux considérés par rapport au vide. Il se pose maintenant la question de savoir s'il y a également une différence dans les comportements de la calcite, broyée et non broyée, au contact d'une solution aqueuse et si l'adsorption de molécules tensio-actives varie suivant le type de faciès que présentent les cristaux.

Nous reprenons le système chlorhydrate d'alkylamine-calcite étudié par SMANI [73]. Cet auteur utilise une poudre de calcite naturelle broyée. Pour notre part, nous considérons parallèlement des poudres de calcite synthétique, broyée et non broyée ; nous en tirons des conclusions sur l'effet du broyage ; enfin, nous nous proposons de calculer un abaissement de l'énergie interfaciale de la calcite dû à l'adsorption de molécules de chlorhydrate d'alkylamine.

Les deux principaux types d'interaction d'un solide avec une solution aqueuse sont l'adsorption, physique ou chimique, et l'échange d'ions. La nature de l'interaction des composés organiques (les seuls que nous considérons ici) avec la surface des minéraux à caractère ionique, telle la calcite, est déterminée essentiellement par le groupe réactionnel, la constante d'ionisation et la force du moment dipolaire du composé considéré. La connaissance de ce dernier paramètre est, en particulier, importante dans le cas d'une adsorption compétitive du solvant et du soluté. Par ailleurs, la calcite, au contact de sa solution saturée, présente une charge de surface négative. On doit donc s'attendre à ce que ce soit la tête polaire positive de la molécule organique qui s'associe à la surface de la calcite.

SUESS étudie l'adsorption de molécules d'acide stéarique en solution dans l'eau, puis dans l'hexane, sur des poudres de calcite naturelle broyée [74]. Dans le premier cas, l'acide stéarique forme des complexes de surface sur la calcite dès le début de l'adsorption. Dans le second cas, les points expérimentaux de l'isotherme vérifient, excepté pour les très faibles concentrations d'acide stéarique dans l'hexane, l'équation de FREUNDLISH, à partir de laquelle l'auteur calcule l'abaissement de l'énergie interfaciale de la calcite dû à l'adsorption.

L'équation de FREUNDLISH s'écrit :

$$\frac{x}{m} = K.C^{\frac{1}{n}} \qquad \text{(VII.1)}$$

où $\frac{x}{m}$ est la quantité d'acide stéarique adsorbé par gramme de solide,
C, la concentration finale d'acide stéarique dans l'hexane,
K et n, des constantes déterminées expérimentalement.

L'explicitation des potentiels chimiques dans les phases adsorbée et ambiante ainsi que l'utilisation de l'équation de GIBBS (Eq. III.56) permettent de calculer l'abaissement de l'énergie interfaciale $\Delta\sigma$.

SUESS obtient l'équation suivante :

$$\Delta\sigma = RT \cdot \left(\frac{x}{A}\right)_m \cdot n \qquad \text{(VII.2)}$$

où $\left(\frac{x}{A}\right)_m$ est la quantité d'acide stéarique adsorbée à la monocouche par unité d'aire.

Le traitement proposé prête à certaines critiques :
- par le choix de l'isotherme de FREUNDLISH,
- par l'utilisation de l'équation de GIBBS, ainsi que nous le verrons dans le paragraphe VII.7,
- par l'assimilation de l'énergie interfaciale de la calcite au contact du liquide et de l'énergie de surface de la calcite.

VII.2. MATERIAUX

Nous utilisons comme adsorbant les poudres de calcite broyée et non broyée déjà définies (§ II.3.1.2. et II.3.2.3.) et comme adsorbat

le chlorhydrate d'alkylamine à chaîne alkyl non ramifiée de 12 carbones : le chlorhydrate de n dodécylamine ou, dans une plus juste nomenclature, le chlorure de n dodécyl-ammonium. Il est obtenu par addition d'acide chlorhydrique sur l'amine correspondante [75]. Nous considérons les solutions, de différentes concentrations, de ce chlorhydrate dans l'eau.

VII.3. APPAREILLAGE

Les phases solide et liquide sont amenées à l'équilibre dans des cellules d'adsorption. La phase liquide est alors séparée dans une ultracentrifugeuse et analysée dans un chromatographe en phase gazeuse.

VII.3.1. CELLULES D'ADSORPTION

Les essais d'adsorption sont effectués à une température de 25°C dans des cellules cylindriques, en acier inoxydable, de 30 cc environ, dont le bouchon est amené par coulissage au contact de la surface du liquide, l'air étant éliminé par soupape. On introduit dans chaque cellule un poids connu de calcite (de l'ordre de quelques grammes) et un volume voisin de 30 cc d'une solution de chlorure de n dodécylamine de concentration initiale connue, variant entre 10^{-4} et 10^{-5} mole/l. Les cellules sont ensuite introduites dans l'enceinte d'un calorimètre C.R.M.T. dont le montage sur support oscillant permet le retournement des cellules à la fréquence de deux retournements par minute. Cette technique de mélange réalise un excellent brassage des phases. Par ailleurs, elle n'est pas génératrice de fines par autobroyage. Après conditionnement isotherme pendant le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre adsorbat-adsorbant, déterminé préalablement, on réalise la séparation des phases par ultra-centrifugation.

VII.3.2. ULTRACENTRIFUGEUSE

On centrifuge les solutions à 30.000 tours/mn, pendant 30 minutes, compte tenu de la faible granulométrie des poudres, afin de ne pas être gêné, dans la mesure du possible, par les fines lors de l'analyse. Après centrifugation, une prise d'essai de 10 ml de l'adsorbat est effectuée et introduite dans une ampoule à décanter en vue du dosage par chromatographie en phase gazeuse.

VII.3.3. CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE

VII.3.3.1. Principe

Cet appareil permet de séparer les composants d'un mélange volatil par distribution entre deux phases, l'une fixe, l'autre mobile.

La phase fixe, destinée à retarder sélectivement les différents composants du mélange, est constituée d'un support inerte (brique pilée, chromosorb) imprégné d'un solvant lourd (huile de silicone). La phase mobile comprend l'échantillon à analyser entraîné par un gaz vecteur.

A la sortie de la colonne contenant la phase fixe, le mélange : gaz porteur - échantillon injecté (ce dernier constitué de plusieurs solutés) est résolu en une série de mélanges binaires : soluté individuel - gaz porteur qui traversent un détecteur et sont alors analysés.

VII.3.3.2. Description

Nous passons rapidement en revue les principaux éléments d'un chromatographe, schématisé dans la figure VII.1 et déjà parfaitement décrit et détaillé par DEGOUL [76].

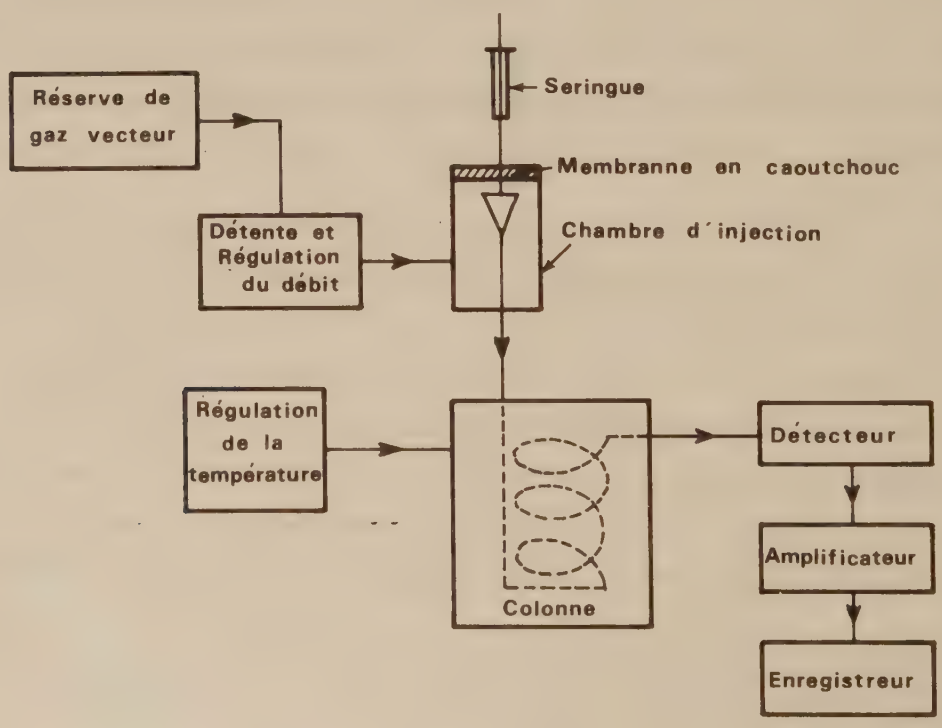


Fig. VII.1 : Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse

Gaz vecteur

On utilise de l'hélium N 45 dont la très grande pureté à 99,995 % est nécessaire à une bonne stabilité de la ligne de base de l'enregistrement.

Détente et régulation des débits

Une première détente haute pression au niveau de la bouteille de gaz ramène la pression de celui-ci aux environs de 6 bars. La détente basse pression et la régulation du débit sont incorporées dans le chromatographe. La pression d'entrée est de 2 bars et la pression de sortie, la pression atmosphérique. Le débit optimal est de 80 cc/mn.

Chambre d'injection

L'échantillon est injecté à l'aide d'une seringue de 10 µl, à travers une membrane de caoutchouc, dans une chambre d'injection maintenue à 280°C et dans laquelle se produit l'évaporation de la solution ; puis il est véhiculé vers la colonne.

Colonne

Elle est constituée d'un tube d'acier inoxydable, de 2 m de long, $\frac{1}{8}$ de pouce de diamètre et enroulé après remplissage avec la phase stationnaire (huile de silicone S.E 30) et avec le support (chromosorb WAW D.M.C.S. 60.80 mesh) dans un rapport (ou taux d'imprégnation) de 20 %. Le poids de remplissage est de 2,18 g.

La colonne est, par ailleurs, maintenue à une température de 170°C.

Régulation de la température de la colonne

Elle est réalisée par thermostats à circulation d'air chaud. Une bonne régulation donne une ligne de base stable de l'enregistrement et évite les phénomènes courants de dérive et d'oscillations.

Détecteur et amplificateur

Chaque composant du mélange, véhiculé par le gaz porteur, arrive à la sortie de la colonne sur un détecteur à ionisation de flamme, maintenu à 200°C. Le courant gazeux passe dans la flamme d'un brûleur à hydrogène dans l'air.

Les ions ainsi créés dans la flamme sont captés par deux électrodes entre lesquelles existe une différence de potentiel de 150 à 300 V. Le courant d'ionisation (de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-12} A) traverse une forte résistance dont la tension aux bornes est envoyée à l'entrée d'un amplificateur à courant continu, à haute impédance, incorporé dans le chromatographe et relié à un enregistreur.

Pour le débit d'hélium utilisé, l'efficacité de la colonne et la sensibilité du capteur sont maximales en utilisant les débits d'hydrogène et d'air suivants :

air	: débit : 933 cc/mn	pression : 1,8 bars
hydrogène N 45	: débit : 60 cc/mn	pression : 1,7 bars

Enregistreur

Le signal délivré à la sortie du chromatographe, compris entre 10 µV et quelques volts, est recueilli sur un enregistreur SEFRAM à deux voies de forte impédance (60 MΩ) et de faible temps de réponse (0,4 sec., pleine échelle). La vitesse de déroulement utilisée est de 10 mm/mn.

VII.4. TRACE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption sont construites dans le diagramme du degré de recouvrement θ en fonction de la concentration d'équilibre C_e. Il s'agit, par conséquent, de déterminer ces deux grandeurs.

VII.4.1. DETERMINATION DU DEGRE DE RECOUVREMENT

VII.4.1.1. Définition et principe

Le degré de recouvrement est défini par le rapport du nombre de molécules de collecteur adsorbées sur la surface du minéral au nombre de molécules nécessaires à la formation d'une monocouche. Sa détermination exige donc la connaissance du nombre de molécules adsorbées. Celui-ci est déterminé par la méthode des restes.

Si C_o est la concentration initiale, connue, de la solution dans laquelle on plonge l'échantillon du minéral jouant le rôle d'adsorbant et si C_e est la concentration d'équilibre entre la solution et la phase superficielle adsorbée sur le minéral, le nombre de molécules adsorbées est proportionnel à

$C_o - C_e$. La mesure de la concentration résiduelle C_e suffit donc à la détermination du taux de recouvrement.

VII.4.1.2. Calcul du degré de recouvrement

Si N_a désigne le nombre de molécules adsorbées au cours de l'essai et $N_{a,1}$ le nombre de molécules adsorbées nécessaire à la formation d'une monocouche, on a :

$$\theta = \frac{N_a}{N_{a,1}} \qquad \text{(VII.3)}$$

avec $N_a = V\,(C_o - C_e)\,.\,N$

où V est le volume de solution utilisé en litre,

C_o, la concentration initiale de la solution en mole/l,

C_e, la concentration d'équilibre en mole/l,

N , le nombre d'Avogadro = $6{,}023.10^{23}$.

et, avec $N_{a,1} = \frac{S \times P}{a^2}$ (VII.5)

où S est la surface spécifique de l'échantillon en m^2/g,

P, le poids de l'échantillon utilisé en g,

a^2, l'encombrement d'une molécule d'adsorbat en m^2.

d'où il vient :

$$\theta = (C_o - C_e)\,.\,\frac{V}{P}\,.\,\frac{a^2}{S}\,.\,N \qquad \text{(VII.6)}$$

VII.4.2. MESURE DE LA CONCENTRATION D'EQUILIBRE

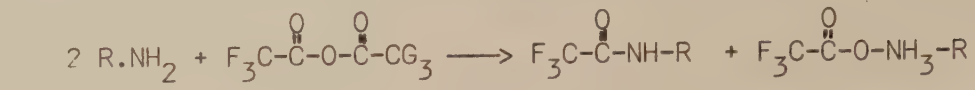
La mesure de la concentration d'équilibre se fait, nous l'avons dit, par chromatographie. Mais une chromatographie directe sur la prise d'essai de l'adsorbat, après centrifugation, n'est pas possible. Aussi l'échantillon est-il transformé.

VII.4.2.1. Transformation des échantillons

VII.4.2.1.1. Principe

Le chlorhydrate est d'abord transformé en amine à p_H 11. Puis, les détecteurs à ionisation de flamme étant moins sensibles aux amines qu'aux

amides à même concentration, l'amine obtenue est transformée en amide par action de l'anhydride trifluoroacétique suivant la réaction :



Des produits de la réaction, seule l'amide secondaire (N-alkyltrifluoroacétamide) est soluble dans l'hexane.

VII.4.2.1.2. Mode opératoire

A la prise d'essai de 10 ml de la solution de l'adsorbat effectuée après adsorption et centrifugation, on ajoute 10 ml d'une solution d'étalon interne (nous en verrons la raison dans le paragraphe suivant) constitué du chlorure de l'alkylamine de longueur de chaîne immédiatement inférieure, soit du chlorure de n décylamine.

Une addition de 2 ml de soude 1N est suffisante pour amener à 11 le p_H des 20 ml du mélange. On ajoute alors 40 cc d'hexane et on agite pendant 45 minutes. Après 30 minutes de décantation, on sépare la phase organique, supérieure, contenant les amines, de la phase aqueuse plus dense par élimination de cette dernière par la partie inférieure de l'ampoule à décanter. On réalise l'élimination totale de la phase aqueuse par un rinçage avec quelques ml d'hexane et une nouvelle décantation de 10 mn.

La phase organique est alors recueillie dans une fiole de 50 ml dans laquelle on ajoute 2 ml d'anhydride trifluoroacétique. La solution obtenue est agitée pendant 5 minutes,puis concentrée par évaporation à sec sur agitateur magnétique chauffant (70°C). Le résidu sec est repris par quelques ml d'hexane et la solution obtenue est dosée. La quantité injectée est de l'ordre de 3 microlitres et le temps d'injection est d'environ 2 secondes.

VII.4.2.2. Analyse quantitative

L'enregistrement du signal délivré à la sortie du chromatographe, ou chromatogramme, donne autant de pics que l'échantillon à analyser contient de constituants ; et l'aire d'un pic est proportionnelle à la quantité du constituant correspondant. Compte tenu de l'allure balistique de la courbe, on peut dire que la hauteur du pic est, avec une très bonne approximation, proportionnelle à la quantité du composant.

On recueille donc un pic caractéristique, par sa hauteur et son aire, de la quantité de chlorure de n dodécylamine dont on cherche la concentration d'équilibre dans l'échantillon considéré. On pourrait se contenter de faire un étalonnage en injectant une quantité déterminée de ce même chlorure, mais de concentration connue, délivrant un signal mesurable. Si les quantités injectées d'échantillon à analyser et de solution étalon sont les mêmes, les concentrations sont dans le rapport des hauteurs et des aires des pics.

Mais dans ces conditions, l'analyse est relativement sensible aux fluctuations de température ou de débits. Et surtout les quantités injectées ont besoin d'être mesurées de façon précise, ce qui n'est pas évident, compte tenu du fait qu'elles sont faibles. On utilise donc un étalon interne constitué d'une solution du chlorure de l'amine de longueur de chaîne immédiatement inférieure : le chlorure de n décylamine.

Dans l'analyse, qui dure 8 minutes, l'ordre de sortie des pics est alors le suivant : hexane - étalon interne - amine étudiée. Le rapport des hauteurs (ou des aires) des pics est dans le rapport des concentrations.Les concentrationsd'équilibre sont calculées à partir de droites d'étalonnage construites pour différents rapports de concentration de l'amine étudiée et de l'étalon interne.

VII.4.2.3. Etalonnage (Fig. VII.2)

Les étalonnages sont conduits de pair avec les mesures des concentrations d'équilibre des échantillons à analyser.

Dans le cas des cristaux broyés, les concentrations d'équilibre inférieures à 2.10^{-4} mole/l sont déterminées par la droite :

$$\frac{h_{12}}{h_{10}} = 0{,}640 \frac{C_{12}}{C_{10}} + 0{,}015 \qquad \text{Courbe 1}$$

et les concentrations supérieures à 2.10^{-4} mole/l sont déterminées par la droite :

$$\frac{h_{12}}{h_{10}} = 0{,}571 \frac{C_{12}}{C_{10}} + 0{,}028 \qquad \text{Courbe 2}$$

Pour le tracé de ces droites, la concentration initiale de l'amine étudiée varie entre 2.10^{-5} et 10^{-4} mole/l et celle de l'étalon interne varie entre

5.10^{-5} et 10^{-4} mole/l.

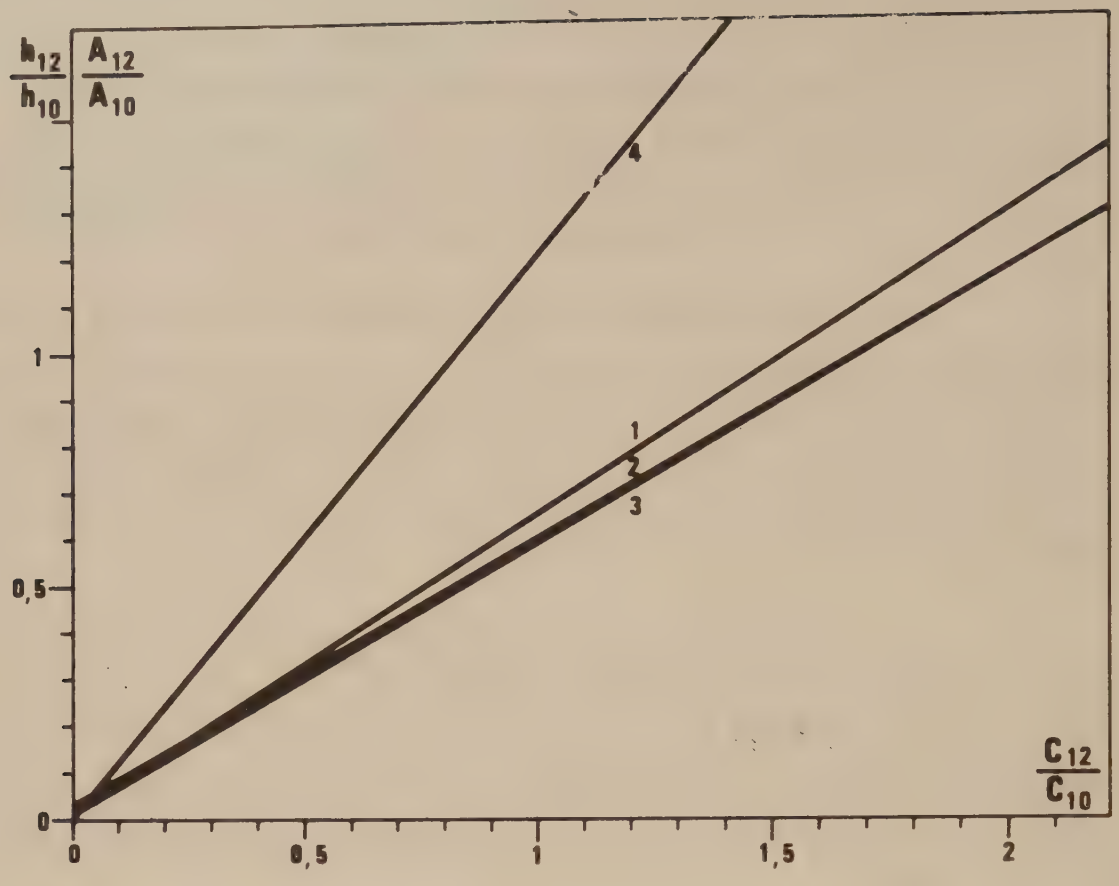


Fig. VII.2 : Droites d'étalonnage

Dans le cas des cristaux non broyés, les concentrations d'équilibre sont calculées à partir des droites :

$$\frac{h_{12}}{h_{10}} = 0{,}578\ \frac{C_{12}}{C_{10}} + 0{,}017 \qquad \text{Courbe 3}$$

avec le rapport des hauteurs

ou $$\frac{A_{12}}{A_{10}} = 1{,}198\ \frac{C_{12}}{C_{10}} + 0{,}007 \qquad \text{Courbe 4}$$

avec le rapport des aires.

Pour le tracé de ces droites, la concentration initiale de l'amine étudiée varie entre 10^{-5} et $1{,}5.10^{-4}$ mole/l et celle de l'étalon interne varie entre 3.10^{-4} et 10^{-4} mole/l.

Les droites de régression sont obtenues par régression linéaire sur une quinzaine de points par droite.

VII.4.2.4. Précision de la méthode

La chromatographie en phase vapeur est une méthode de dosage précise : dans les moins bonnes conditions, aux concentrations inférieures à 10^{-6} mole/l, la précision est de 1 %. Elle est meilleure pour les concentrations supérieures. Cependant elle décroît lorsque la concentration d'équilibre augmente. En effet le taux de recouvrement s'exprime par la relation (§ VII.4.1.2.) :

$$\Theta = (C_o - C_e) \frac{V}{P} \cdot \frac{a^2}{S} \cdot N \qquad \text{(VII.6)}$$

En écrivant cette équation sous une forme logarithmique, on obtient :

$$\text{Ln } \Theta = \text{Ln } (C_o - C_e) + \text{Ln } \frac{V}{P} \cdot \frac{a^2}{S} \cdot N \qquad \text{(VII.7)}$$

La dérivée logarithmique s'écrit :

$$\frac{d\Theta}{\Theta} = \frac{d(C_o - C_e)}{C_o - C_e} \qquad \text{(VII.8)}$$

D'où il vient, en passant aux accroissement finis :

$$\frac{\Delta\Theta}{\Theta} = \frac{\Delta C_o}{C_o - C_e} + \frac{\Delta C_e}{C_o - C_e} \qquad \text{(VII.9)}$$

En supposant que l'on ne commette pas d'erreur dans l'appréciation de la concentration initiale C_o et que l'erreur absolue sur la concentration d'équilibre ΔC_e soit une fonction linéaire de la concentration d'équilibre C_e ($\Delta C_e = k.C_e$), on obtient :

$$\frac{\Delta\Theta}{\Theta} = \frac{k.C_e}{C_o - C_e} \qquad \text{(VII.10)}$$

Cette relation montre que, si C_e croît plus vite que la différence $C_o - C_e$ (ou plus vite que le degré de recouvrement), l'erreur sur Θ est d'autant plus grande que la concentration d'équilibre est plus élevée. Cette hypothèse est confirmée par la considération de l'isotherme d'adsorption sur les cristaux non broyés (Fig. VII.6).

VII.5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

VII.5.1. CINETIQUE DE L'ADSORPTION

Nous avons vu que le tracé des isothermes d'adsorption nécessite la détermination de la concentration d'équilibre. Il faut donc connaître le temps au bout duquel on atteint cette valeur. Le temps de mise à l'équilibre est d'autant plus grand que la concentration initiale en collecteur est plus élevée et que la chaîne hydrocarbonée est plus longue [77].

Nous utilisons les résultats obtenus par SMANI [73] : pour une concentration initiale de 5.10^{-4} mole/l en chlorure de n dodécylamine, ce qui représente une valeur moyenne des concentrations initiales que nous utilisons, l'équilibre est atteint au bout d'une heure de conditionnement (Fig. VII.3). Nous réalisons les essais d'adsorption en majorant les temps de conditionnement à quatre heures.

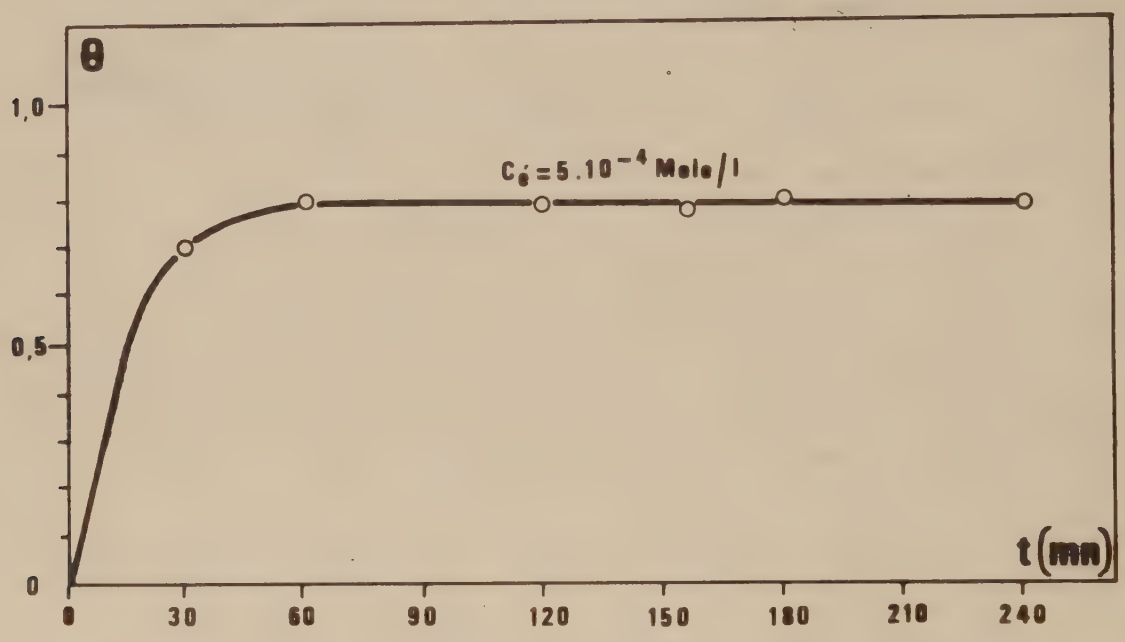


Fig. VII.3 : Cinétique d'adsorption du chlorure de n dodécylamine sur la calcite d'après SMANI [73]

VII.5.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION

VII.5.2.1. Cas de la calcite broyée

Le chlorure de n dodécylamine s'adsorbe sur la calcite broyée selon l'isotherme représentée sur la figure VII.4. L'isotherme (en trait plein)

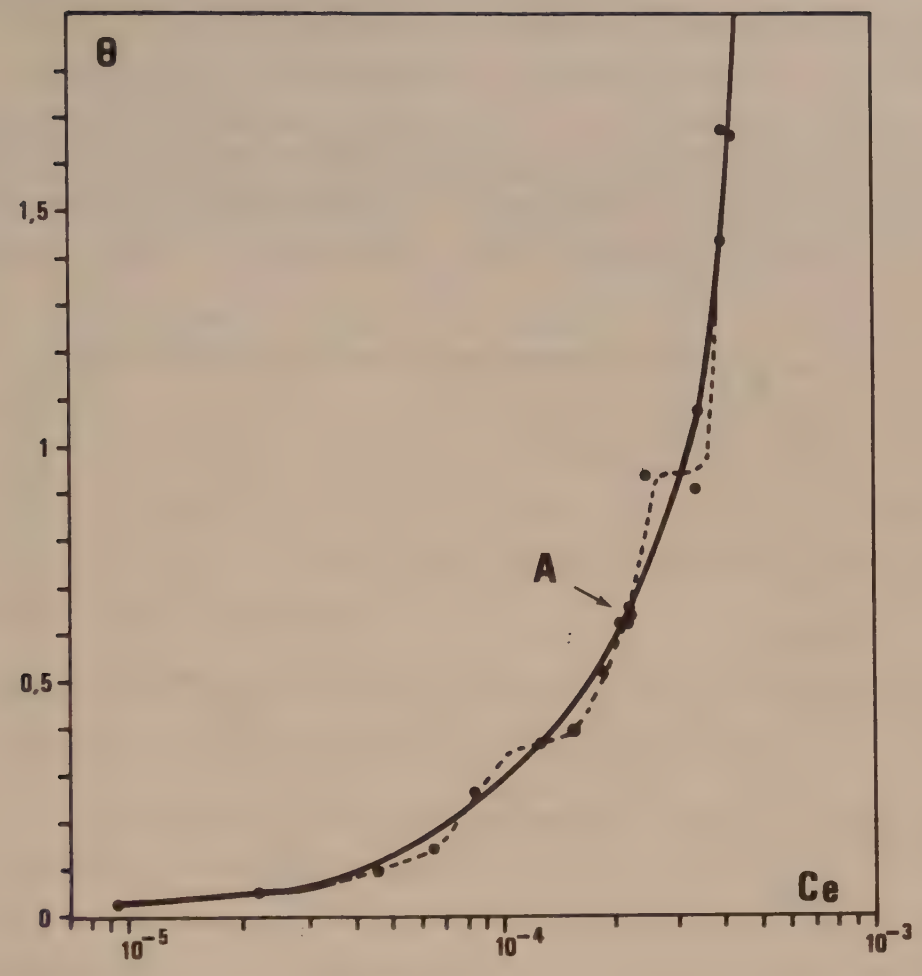


Fig. VII.4 : Isotherme d'adsorption du chlorure de n dodécylamine sur la calcite broyée

débute par une partie de courbe de pente très faible aux concentrations d'équilibre inférieures à $3,5.10^{-5}$ mole/l et jusqu'à un degré de recouvrement voisin de 0,07. A partir de $3,5.10^{-5}$ mole/l, on observe un accroissement constant et continu de la pente de la courbe jusqu'au moment où l'isotherme devient asymptotique à une droite quasi-verticale, pour une concentration d'équilibre de 4.10^{-4} mole/l.

Cependant, compte tenu de la très bonne reproductibilité des mesures lors de la construction de cette isotherme (voir le point A de la courbe par exemple), d'une part, et des informations obtenues avec les cristaux non broyés (Fig. VII.6) d'autre part, il n'est pas interdit de faire apparaître dans le tracé de la courbe deux petits paliers pour des degrés de recouvrements respectifs de 0,38 et de 0,95 (partie en pointillé de l'isotherme). Dans ce cas, l'isotherme devient assimilable à une droite verticale, au voisinage de

θ = 0,95, pour une concentration d'équilibre de $3,6.10^{-4}$ mole/l, inférieure à la concentration micellaire critique de l'adsorbat (C.M.C. = $1,3.10^{-2}$ mole/l [78]).

De la comparaison de cette isotherme et de celle obtenue par SMANI [73] (Fig. VII.5), avec, rappelons-le, le même adsorbat et une calcite naturelle, à 95 % de $CaCO_3$, également broyée, nous pouvons retenir deux points :

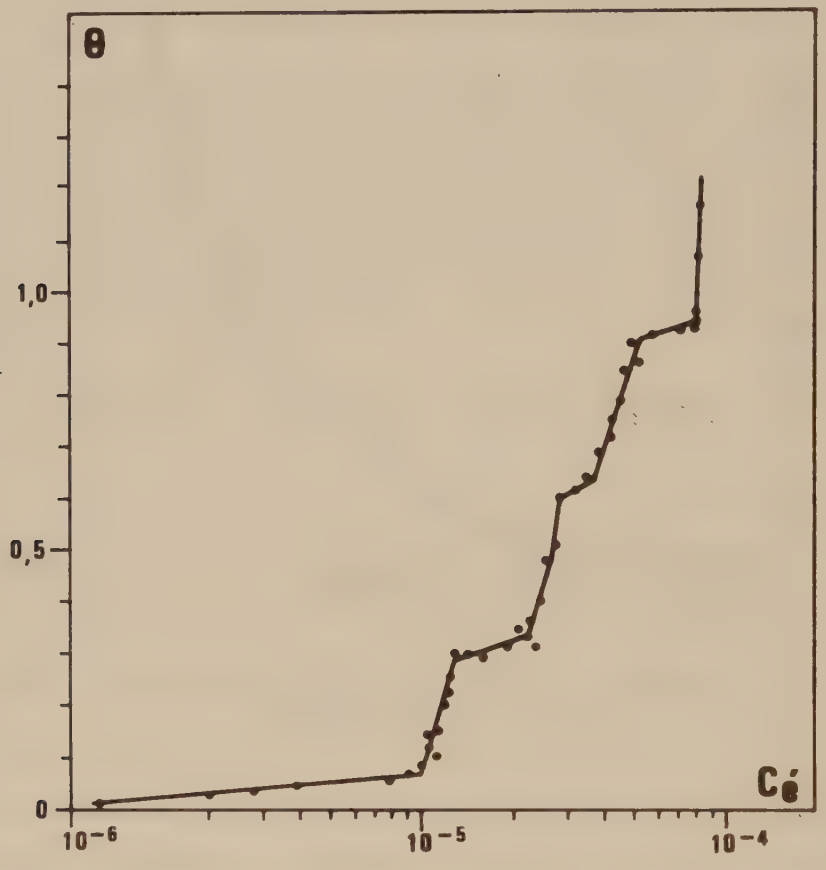


Fig. VII.5 : Isotherme d'adsorption du chlorure de n dodécylamine sur une calcite naturelle broyée d'après SMANI [73]

1) L'accroissement du degré de recouvrement se fait de manière quasi continue et non pas par paliers successifs très marqués comme dans l'isotherme tracée par SMANI.

2) La valeur de la concentration d'équilibre pour laquelle l'isotherme se confond avec une droite verticale ($3,6.10^{-4}$ mole/l) est beaucoup plus élevée que celle obtenue par SMANI ($8,5.10^{-5}$ mole/l). Mais dans les deux cas, ces valeurs sont inférieures à celle de la concentration micellaire critique de l'adsorbat.

VII.5.2.2. Cas de la calcite non broyée

Le chlorure de n dodécylamine s'adsorbe sur la calcite non broyée selon l'isotherme représentée sur la figure VII.6. L'isotherme débute, comme précédemment, par une partie de courbe de pente très faible aux concentrations d'équilibre inférieures à $3,5.10^{-5}$ mole/l et jusqu'à un degré de recouvrement voisin de 0,17. A partir de $3,5.10^{-5}$ mole/l, on observe une très nette rupture de pente et un accroissement du degré de recouvrement par deux paliers successifs à marches quasi verticales. Ces paliers apparaissent à des concentrations d'équilibre de $4,3.10^{-5}$ mole/l et de 10^{-4} mole/l, pour des degrés de recouvrement respectifs de 0,39 et 0,88. Enfin, à l'extrémité du second palier, pour une concentration d'équilibre de $2,5.10^{-4}$ mole/l (là encore inférieure à la concentration micellaire critique de l'adsorbat) l'isotherme devient assimilable à une droite quasi verticale.

De la comparaison de cette isotherme et de celle obtenue avec des cristaux de calcite broyée, nous pouvons retenir deux points :

1) L'apparition de marches très marquées et qui ne sont que fugitives dans le cas de la calcite broyée ;

2) Le décalage de l'isotherme relative à la calcite non broyée par rapport à celle relative à la calcite broyée vers les plus faibles concentrations d'équilibre.

VII.6. INTERPRETATION THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption des chlorhydrates d'alkylamine sur la biotite conduisent CASES et MUTAFTSCHIEV à proposer un modèle de structure pour la phase superficielle du collecteur et à montrer que la condensation bidimensionnelle de ce collecteur sur la surface est possible à cause des fortes liaisons latérales développées par les groupements méthylène de la chaîne hydrocarbonée [79]. Ceci est confirmé par différents auteurs (PREDALI [80], DEGOUL [81], SMANI [73]) utilisant les mêmes adsorbats et divers adsorbants.

La nature même du système que nous étudions, analogue à ceux des précédents auteurs et l'allure de l'isotherme obtenue dans le cas de la calcite non broyée, tout à fait comparable à celle d'une isotherme d'adsorption de gaz sur un solide [82] et [83], nous conduisent à considérer les théories de la condensation dans la couche adsorbée due à FRUMKIN [84], HILL [85], FOWLER et GUGGENHEIM [86].

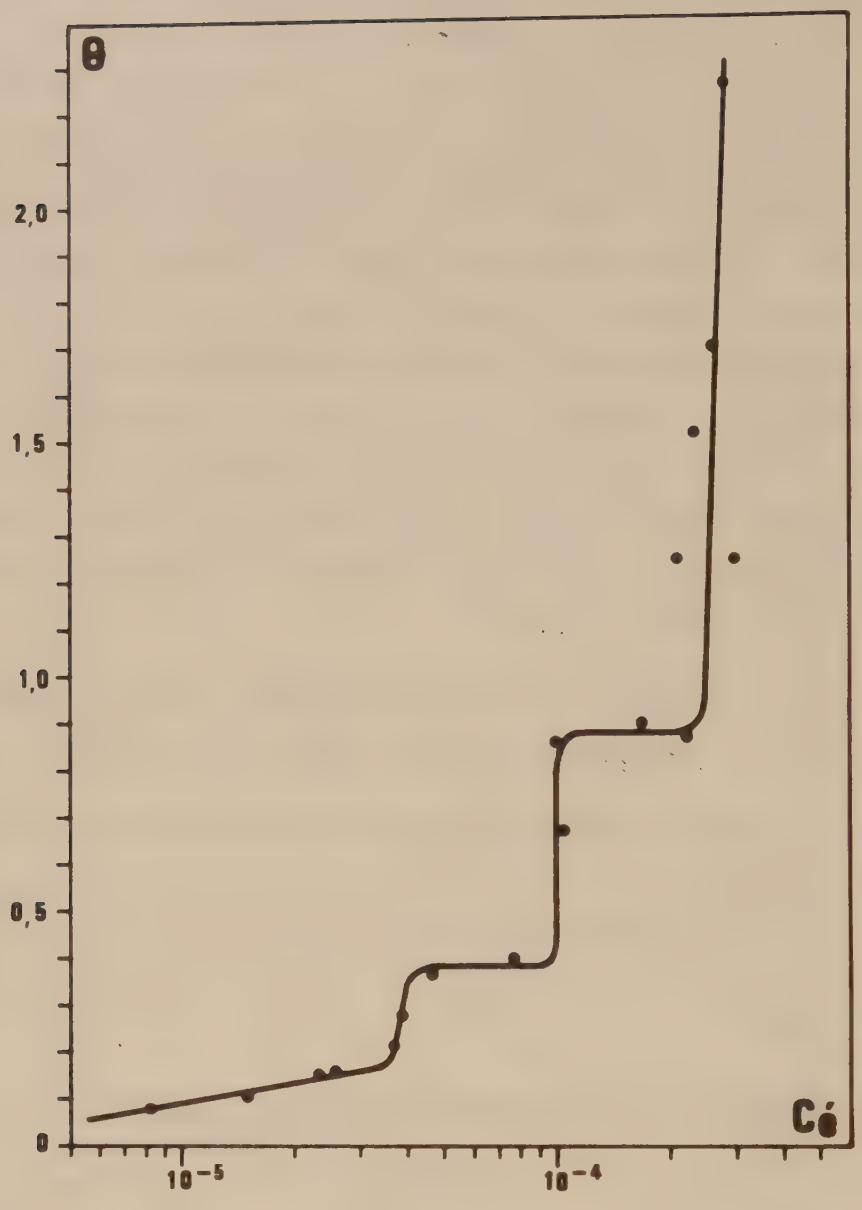


Fig. VII.6 : Isotherme d'adsorption du chlorure de n dodécylamine sur la calcite non broyée

VII.6.1. ADSORPTION SUR UNE SURFACE ENERGETIQUEMENT HOMOGENE

VII.6.1.1. Définition

Une surface énergétiquement homogène est une surface dont les sites sont tous caractérisés par une même valeur de l'énergie de liaison adsorbat-adsorbant, dans le domaine de la première couche.

VII.6.1.2. Isotherme de FRUMKIN-FOWLER

VII.6.1.2.1. Expression de l'isotherme de FRUMKIN-FOWLER

Le potentiel chimique μ_a d'une molécule appartenant à une couche monomoléculaire d'adsorption fixe et suivant l'approximation de BRAGG-WILLIAMS s'écrit :

$$\mu_a = \mu_o - \phi_a - kT \text{ Ln } \tilde{v}_a + kT \text{ Ln } \frac{\Theta}{1 - \Theta} \qquad \text{(VII.11)}$$

où μ_o est la valeur du potentiel chimique dans un état standard ; elle ne dépend que de la température ;

ϕ_a, l'énergie d'adsorption par molécule,

$\tilde{v}_a$, le volume moyen de vibration d'une molécule adsorbée, par rapport à son site d'adsorption,

Θ , le degré de recouvrement,

$kLn\ \tilde{v}_a$ et $kLn \frac{\Theta}{1 - \Theta}$ représentent respectivement les entropies de vibration et de configuration de la molécule adsorbée.

Le potentiel chimique μ_c d'une molécule du milieu ambiant, constitué d'une solution diluée, de concentration c, s'écrit :

$$\mu_c = \mu_o + kT \text{ Ln } c \qquad \text{(VII.12)}$$

A l'équilibre, les potentiels chimiques d'une molécule de la couche d'adsorption et d'une molécule de la solution diluée sont égaux :

$$\mu_a = \mu_c$$

D'où il vient :

$$kT \text{ Ln } c = - \phi_a - kT \text{ Ln } \tilde{v}_a + kT \text{ Ln } \frac{\Theta}{1 - \Theta} \qquad \text{(VII.13)}$$

Ceci est l'expression générale de l'isotherme d'adsorption d'une couche monomoléculaire sur une surface homogène dans l'approximation de BRAGG-WILLIAMS.

A partir de cette équation VII.13, on peut faire différentes approximations :

1) ϕ_a ne dépend pas du recouvrement.

Cela revient à dire que l'on néglige les forces latérales de liaison. Dans ces conditions, on obtient l'expression de l'isotherme d'adsorption

de LANGMUIR :

$$\Theta = \frac{c}{A + c} \qquad \text{(VII.14)}$$

où A est une constante.

Si, de plus c est faible devant A, on peut écrire :

$$\Theta = \frac{c}{A} \qquad \text{(VII.15)}$$

Cette équation traduit la loi de HENRY.

2) ϕ_a dépend du recouvrement.

On pose :

$$\phi_a = \phi_a^\circ + \omega\Theta \qquad \text{(VII.16)}$$

où ϕ_a° est le travail qu'il faut fournir pour rompre les liaisons normales d'une molécule adsorbée avec la surface
et ω, l'énergie totale des liaisons latérales de la molécule adsorbée avec ses voisins quand la couche d'adsorption est dans un état d'empilement compact.

En explicitant ϕ_a (Eq. VII.16) dans l'équation VII.13, il vient :

$$kT \text{ Ln } \frac{\Theta}{1 - \Theta} - \omega\Theta = \phi_a^\circ + kT \text{ Ln } \tilde{v}_a + kT \text{ Ln } c$$

Ceci est l'expression de l'isotherme d'adsorption de FRUMKIN-FOWLER la plus générale. Il existe des formes plus commodes de cette expression, qui font intervenir des approximations supplémentaires.

Le potentiel chimique μ_c d'une molécule de la solution diluée, avec laquelle la couche d'adsorption est en équilibre, peut s'écrire :

$$\mu_c = \mu_{sat} + \Delta\mu \qquad \text{(VII.18)}$$

où μ_{sat} est le potentiel chimique d'une molécule de la solution à la saturation :

$$\mu_{sat} = \mu_o + kT \text{ Ln } c_{sat} \qquad \text{(VII.19)}$$

$\Delta\mu$, la différence entre le potentiel chimique d'une molécule du soluté et celui d'une molécule dans la même phase à la saturation :

$$\Delta\mu = kT \text{ Ln } \frac{c}{c_{sat}} \qquad \text{(VII.20)}$$

c_{sat} est la concentration du soluté à la saturation.

Prenons comme état de référence du soluté, son propre cristal ou micelle en équilibre avec la solution à la saturation. La concentration du soluté à la saturation est égale à la concentration micellaire critique (C.M.C.); le potentiel chimique $\mu_{1/2}$ d'une molécule de la micelle en position de demi-cristal est égal à celui d'une molécule du soluté à la saturation :

$$\mu_{sat} = \mu_{1/2} = \mu_o - \phi_{1/2} - kT \text{ Ln } \tilde{v}_{1/2} \qquad \text{(VII.21)}$$

où $\tilde{v}_{1/2}$ est le volume moyen de vibration d'une molécule de la micelle, en position de demi-cristal,

$\phi_{1/2}$, l'énergie de dissolution de la substance propre de l'adsorbat égale au travail par molécule qu'il faut fournir pour dissoudre le cristal ou la micelle en enlevant des molécules en position de demi-cristal.

Si l'on fait l'hypothèse que la couche d'adsorption, constituée par l'adsorbat sur le support, forme, à la limite, lorsque $\Theta \to 1$, une couche dont la structure est identique à celle d'un plan réticulaire du cristal propre de l'adsorbat :

- une molécule de la couche monomoléculaire de la phase superficielle occupe un volume analogue à celui d'une molécule dans la position du pas répétable :

$$\tilde{v}_{1/2} = \tilde{v}_a \qquad \text{(VII.22)}$$

- et le nombre de coordinationsainsi que les forces latérales dans la couche d'adsorption sont identiques à ceux du plan réticulaire du propre réseau de l'adsorbat ; on peut alors écrire :

$$\phi_{1/2} = \phi^{\circ}_{1/2} + \frac{\omega}{2} \qquad \text{(VII.23)}$$

où $\phi^{\circ}_{1/2}$ représente la moitié de l'énergie des liaisons d'une molécule du plan choisi, dans la position du pas répétable avec les molécules du réseau situées en dehors de ce plan. C'est l'énergie d'interaction d'une molécule de la couche d'adsorption avec un support formé de la propre substance de l'adsorbat.

En retranchant l'équation VII.21 de l'équation VII.11, il vient :

$$\mu_a - \mu_{sat} = \Delta\mu = kT \text{ Ln } \frac{C_e}{C.M.C.} = -(\phi_a - \phi_{1/2}) + kT \text{ Ln } \frac{\Theta}{1-\Theta} \qquad \text{(VII.24)}$$

Si l'on explicite dans cette dernière équation ϕ_a et $\phi_{1/2}$ (Eq. VII.16 et VII.23), on obtient :

$$kT \, Ln \frac{\Theta}{1 - \Theta} + \frac{\omega}{2} (1 - 2\Theta) = \phi^\circ_a - \phi^\circ_{1/2} + \Delta\mu \qquad \text{(VII.25)}$$

Ceci est l'équation de l'isotherme de FRUMKIN-FOWLER, pour une couche d'adsorption localisée sur une surface homogène.

VII.6.1.2.2. Domaine d'application de l'isotherme de FRUMKIN-FOWLER

Par dérivation de l'équation précédente, on montre que l'isotherme de FRUMKIN-FOWLER admet un point d'inflexion pour $\Theta = \frac{1}{2}$. En ce point, la pente de l'isotherme est :

- positive pour $\omega < 4$ kT.

On constate alors que l'augmentation du degré de recouvrement se fait de façon continue sans changement de phase dans la couche adsorbée.

- négative pour $\omega > 4$ kT.

Pour remplir cette condition, il faut que l'énergie d'interaction latérale soit forte ; ceci est réalisé avec des collecteurs à longue chaîne hydrocarbonée tels que le chlorure de n dodécylamine ainsi que nous le vérifierons (§ VII.1.4.). L'adsorption se fait alors par condensation bidimensionnelle de la couche adsorbée pour une valeur de la sous-saturation $\Delta\mu^*$ (correspondant à $\Theta = \frac{1}{2}$) telle que :

$$\Delta\mu^*_1 = \phi^\circ_{1/2} - \phi^\circ_{a,1} = kT \, Ln \frac{C^*}{C.M.C.} \qquad \text{(VII.26)}$$

et pour laquelle les molécules du collecteur en solution sont en équilibre à la fois avec une couche très diluée ($\Theta << 1$) et une couche condensée ($\Theta \sim 1$). Ceci se traduit sur l'isotherme par une marche verticale.

Pour un type d'adsorbat donné, $\phi^\circ_{1/2}$ est une constante, donc la valeur de la sous-saturation pour laquelle la première couche se condense dépend uniquement de l'interaction normale $\phi^\circ_{a,1}$, indépendamment de la longueur de la chaîne du collecteur.

- Si $\phi^\circ_{a,1} > \phi^\circ_{1/2}$

Les molécules de la surface sont mieux liées que les molécules

propres de la micelle. C'est le cas de "mouillage plus que parfait". L'équilibre de la couche d'adsorption non condensée avec la couche d'adsorption condensée s'établit à la sous-saturation ($\Delta\mu^* < 0$). La concentration d'équilibre du collecteur en solution est inférieure à sa concentration de saturation. Remarquons que si la condensation du collecteur sur deux surfaces minérales A et B s'effectue à des concentrations d'équilibre C^* telles que :

$$c_{sat} > c_B^* > c_A^*$$

c'est-à-dire pour des sursaturations $\Delta\mu^*$ telles que :

$$\Delta\mu_B^* > \Delta\mu_A^*$$

les énergies normales d'interaction du collecteur sur les surfaces A et B sont :

$$\phi^\circ_{a,A} > \phi^\circ_{a,B} > \phi^\circ_{1/2}$$

- Si $\phi^\circ_{a,1} = \phi^\circ_{1/2}$

C'est le cas de "mouillage parfait". Il se forme au début une couche diluée et à la saturation ($\Delta\mu^* = 0$), où serait possible la formation d'une couche bidimensionnelle, il se produit une phase non limitée de condensation.

- Si $\phi^\circ_{a,1} < \phi^\circ_{1/2}$

C'est le cas de "mouillage imparfait". La condensation bidimensionnelle n'est possible qu'à la sursaturation ($\Delta\mu^* > 0$), mais elle ne se produit pas car une condensation tridimensionnelle de la substance de l'adsorbat est alors possible.

En conclusion la formation d'une couche bidimensionnelle d'adsorption ne peut se produire qu'à la sous-saturation. Mais revenons rapidement sur ce cas.

VII.6.1.3. Adsorption en multicouches. Isothermes à marches

Après la condensation bidimensionnelle de la première couche (pour une molécule de laquelle l'interaction normale $\phi^\circ_{a,1}$ est supérieure à $\phi^\circ_{1/2}$) une nouvelle molécule peut venir de la phase ambiante se fixer sur cette première couche. Elle est caractérisée par son interaction normale $\phi^\circ_{a,2}$, supérieure à $\phi^\circ_{a,1}$.

- Si $\phi^{\circ}_{a,2} < \phi^{\circ}_{1/2}$

On observe une condensation volumique de l'adsorbat.

- Si $\phi^{\circ}_{a,2} > \phi^{\circ}_{1/2}$

Il se produit, pour une valeur de la sous-saturation $\Delta\mu^{*}_{2}$ telle que :

$$\Delta\mu^{*}_{2} = \phi^{\circ}_{1/2} - \phi^{\circ}_{a,2} \qquad \text{(VII.27)}$$

la condensation bidimensionnelle d'une seconde couche traduite sur l'isotherme par l'apparition d'une nouvelle marche.

L'isotherme peut ainsi présenter n marches pour des valeurs de la sous-saturation $\Delta\mu^{*}$ telles que :

$$\Delta\mu^{*}_{1} > \Delta\mu^{*}_{2} > - - - - - - - > \Delta\mu^{*}_{n} = 0$$

et correspondant à des énergies normales d'adsorption :

$$\phi^{\circ}_{a,1} > \phi^{\circ}_{a,2} > - - - - - - > \phi^{\circ}_{a,n} = \phi^{\circ}_{1/2}$$

VII.6.1.4. Evaluation des énergies de liaisons latérales dans la couche d'adsorption

Une évaluation des énergies de liaisons latérales permet de vérifier qu'avec des collecteurs à longue chaîne hydrocarbonée, l'adsorption se fait bien par condensation bidimensionnelle de la couche adsorbée.

On peut poser que l'énergie latérale ω par molécule de collecteur est la somme des énergies de répulsion ω_o par molécule entre les têtes polaires et des énergies d'attraction par molécule entre les chaînes hydrocarbonées. Si l'on admet, avec CASES [77], que les énergies d'attraction par molécule sont une fonction linéaire de la longueur de la chaîne et si l'on appelle $\Delta\omega_{CH_2}$ la contribution d'un groupe CH_2, l'expression de l'énergie latérale ω, par molécule, d'une molécule contenant n groupements méthylène, s'écrit :

$$\omega = n\,\Delta\omega_{CH_2} - \omega_o \qquad \text{(VII.28)}$$

Evaluation de $\Delta\omega_{CH_2}$.

Des deux expressions du potentiel chimique d'une molécule du soluté à la saturation (Eq. VII.19 et VII.21), il vient, à température constante :

$$kT\ \text{Ln}\ c_{sat} = kT\ \text{Ln C.M.C.} = -\phi_{1/2} + \text{Cte} \qquad \text{(VII.29)}$$

En remplaçant $\phi_{1/2}$ par sa valeur (Eq. VII.23), on obtient :

$$kT \text{ Ln C.M.C.} = -\frac{\omega}{2} + \text{Cte} \qquad \text{(VII.30)}$$

Et, pour deux collecteurs à n et n + 2 carbones dans la chaîne, on peut écrire, en explicitant :

$$kT \text{ Ln } (\text{C.M.C.})_n = -\frac{n}{2}\Delta CH_2 + \text{Cte} \qquad \text{(VII.31)}$$

$$kT \text{ Ln } (\text{C.M.C.})_{n+2} = -\frac{n+2}{2}\Delta CH_2 + \text{Cte} \qquad \text{(VII.32)}$$

D'où :

$$kT \text{ Ln } \frac{(\text{C.M.C.})_n}{(\text{C.M.C.})_{n+2}} = \Delta\omega_{CH_2} + \text{Cte} \qquad \text{(VII.33)}$$

Compte tenu des valeurs des concentrations micellaires critiques des chlorures d'alkylamine contenant 10, 12 et 14 atomes de carbone dans la chaîne alkyl [78] :

chlorure de n décylamine C.M.C. = $4{,}0.10^{-2}$ mole/l
chlorure de n dodécylamine C.M.C. = $1{,}3.10^{-2}$ mole/l
chlorure de n tétradécylamine C.M.C. = $0{,}4.10^{-2}$ mole/l

on obtient pour la contribution d'un groupement CH_2 :

$$kT \text{ Ln } \frac{(\text{C.M.C.})_{10}}{(\text{C.M.C.})_{12}} = 1{,}12$$

$$kT \text{ Ln } \frac{(\text{C.M.C.})_{12}}{(\text{C.M.C.})_{14}} = 1{,}18$$

soit une valeur moyenne $\Delta\omega_{CH_2} = 1{,}15$ kT.

Evaluation de ω_o.

En diminuant la longueur de la chaîne hydrocarbonée, on diminue l'énergie totale des liaisons latérales par molécule, qui finit par satisfaire l'égalité :

$$\frac{\omega_n}{kT} = \frac{n\,\Delta\omega_{CH_2} - \omega_o}{kT} = 4 \qquad \text{(VII.34)}$$

A ce moment, la formation d'une couche bidimensionnelle n'est plus possible, ainsi que nous l'avons vu. Par ailleurs, la micelle cesse d'être compacte [86], si bien que CASES [77] remarque que, dans ce cas, le passage à l'état micellaire doit s'établir sur un grand intervalle de concentration et que, par conséquent, la concentration micellaire critique ne doit plus présenter une

valeur déterminée, ce qui est observé pour les chlorures d'alkylamine contenant moins de 8 atomes dans la chaîne.

Si on pose n = 8 et $\Delta\omega_{CH_2}$ = 1,15 kT dans l'égalité ci-dessus, on obtient ω_o = 5,2 kT.

L'énergie totale des liaisons latérales par molécule dans le cas du chlorure de n dodécylamine est donc :

$$\omega = 8{,}60 \text{ kT}$$

ce qui justifie la condensation bidimensionnelle.

VII.6.2. ADSORPTION SUR UNE SURFACE ENERGETIQUEMENT HETEROGENE

VII.6.2.1. Définition

Par opposition à une surface homogène, une surface hétérogène est une surface dont les sites sont caractérisés par différentes valeurs des énergies de liaisons adsorbat - adsorbant.

Mais une telle surface peut être représentée par un ensemble de domaines i, homogènes et caractérisés par une même valeur $\phi^\circ_{a,i}$ de l'énergie de liaison adsorbat - adsorbant, mais énergétiquement différents les uns des autres.

VII.6.2.2. Isotherme dans l'approximation 0-1 de la condensation

On peut alors appliquer pour chaque domaine énergétiquement homogène i l'équation de Frumkin-Fowler et écrire [87] :

$$kT \text{ Ln } \frac{\Theta_i}{1 - \Theta_i} = -\frac{\omega}{2}(1 - 2\Theta_i) + \phi^\circ_{a,i} - \phi^\circ_{1/2} + \Delta\mu_i \qquad \text{(VII.35)}$$

où Θ_i est le degré de recouvrement dans le domaine i

avec $$\Theta = \sum_i \frac{S_i}{S}\Theta_i \qquad \text{(VII.36)}$$

où S_i est l'aire du domaine i

et S, l'aire totale de l'adsorbat.

La condensation de l'adsorbat se fait à différentes sous-saturations et l'isotherme est composée d'une suite de marches correspondant, chacune, à la condensation du collecteur sur un domaine énergétique donné.

Dans l'approximation O-1 de la condensation qui consiste à considérer tout domaine i vide pour $C_e < C^*_{e_i}$ et plein pour $C_e > C^*_{e_i}$, on peut confondre chaque marche avec son point moyen défini par :

$$\theta_i = \frac{1}{2} \qquad \Delta\mu^*_i = \phi^\circ_{1/2} - \phi^\circ_{a,i} = kT \, Ln \frac{C^*_{e_i}}{C.M.C.} \qquad (VII.37)$$

VII.6.2.3. Ordre de remplissage des différents domaines

De même que sur une surface homogène, sur une surface hétérogène, la condensation se fait par sous-saturations décroissantes. Donc, les domaines i les premiers remplis sont ceux correspondants aux plus fortes sous-saturations d'équilibre critiques $\Delta\mu^*_i$. Par voie de conséquence, d'après l'équation précédente (Eq. VII.37), ce sont les domaines de plus forte énergie.

VII.6.3. INTERPRETATION DES ISOTHERMES EXPERIMENTALES

La considération du tracé des isothermes expérimentales met en évidence trois points essentiels (Fig. VII.4 et Fig. VII.6) :

- L'apparition d'une condensation tridimensionnelle à une concentration d'équilibre inférieure à la concentration micellaire critique de l'adsorbat.
- La présence de marches très marquées dans le cas des cristaux non broyés.
- Le décalage des isothermes l'une par rapport à l'autre.

VII.6.3.1. Condensation tridimensionnelle

Les isothermes présentent, chacune, une partie de courbe de très forte pente, à montée quasi verticale, pour des concentrations d'équilibre de $3{,}6.10^{-4}$ mole/l, dans le cas des cristaux broyés (Fig. VII.4), et de $2{,}5.10^{-4}$ mole/l, dans le cas des cristaux non broyés (Fig. VII.6), correspondant à une condensation tridimensionnelle. Le fait que cette concentration d'équilibre soit nettement inférieure à la concentration micellaire critique de l'adsorbat ($1{,}3.10^{-2}$ mole/l [78]) montre qu'il ne s'agit pas de la condensation tridimensionnelle de l'adsorbat, mais de celle d'un produit de la réaction de ce dernier avec le carbonate de calcium en solution et, vraisemblablement, de celle du carbonate de n dodécylamine.

Ainsi s'explique également la valeur encore plus faible ($8,5.10^{-5}$ mole/l) d'une condensation tridimensionnelle obtenue par SMANI [73] (Fig. VII.5). Cet auteur utilise une calcite naturelle, contenant des phosphates, des silicates et des aluminates, susceptibles de réagir avec le chlorure de n dodécylamine et de précipiter avant que la condensation tridimensionnelle de ce dernier ne se produise.

VII.6.3.2. Présence de marches

VII.6.3.2.1. Cas des cristaux broyés

Ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre II, le broyage dénature les faces de croissance des cristaux de calcite et crée un grand nombre de faces d'orientations différentes, définissant autant de domaines i énergétiquement homogènes sur lesquels intervient la condensation et auxquels correspondent, sur l'isotherme expérimentale, autant de marches. C'est ce que nous observons sur l'isotherme obtenue par SMANI [73] (Fig. VII.5).

Si les cristaux sont broyés très finement, le nombre de domaines énergétiques devient très grand et à la précision à laquelle nous travaillons, la condensation ne se traduit plus sur l'isotherme par une suite de marches, mais par une courbe continue. C'est ce que nous observons sur l'isotherme que nous avons construite (courbe en trait plein ; Fig. VII.4). Il faut préciser que cette considération est favorisée, également, par le fait que nous n'avons pas tracé un très grand nombre de points, faute de matériau, susceptibles de faire apparaître de petites marches.

Cependant, nous pouvons à la limite mettre en évidence la présence de deux petits paliers pour les degrés de recouvrement $\Theta = 0,38$ et $\Theta = 0,95$ (courbe en pointillé ; Fig. VII.4). La considération de ces petits paliers fait ressortir deux grandes marches, résultant certainement d'un grand nombre de petites marches, dont les concentrations de demi-marche sont définies par les valeurs :

$$C_e = 8,3.10^{-5} \text{ mole/l}$$
$$C_e = 2,2.10^{-4} \text{ mole/l}$$

Il est à noter que l'isotherme présente, par ailleurs, une partie de courbe de faible pente, correspondant au début de la condensation d'une couche diluée, pour des concentrations d'équilibre inférieures à $3,5.10^{-5}$ mole/l. Cette partie de courbe apparaît également dans l'isotherme tracée

par SMANI, pour des concentrations d'équilibre inférieures à 10^{-5} mole/l (Fig. VII.5) [73].

VII.6.3.2.2. Cas des cristaux non broyés

Dans ce cas, les cristaux de calcite ne devraient présenter qu'un seul type de face d'orientation $(10\bar{1}0)$ correspondant aux faces de croissance. Ce type de face comporte un certain nombre de sites caractérisés par une même valeur de l'énergie d'interaction normale $\phi^{\circ}_{a,i}$. La surface est énergétiquement homogène. Dans ce cas, les propriétés de l'adsorbat indiquent que nous devons nous attendre à une isotherme multicouches et, plus précisément, à deux couches. En effet, le chlorure de n dodécylamine peut être schématisé par une tête polaire, hydrophile, constituée de l'ion ammonium et d'une queue, hydrophobe, constituée de la chaîne hydrocarbonée. L'énergie de liaison tête polaire - support $\phi^{\circ}_{a,1}$ étant très forte et, notamment, supérieure à celle d'une molécule de la micelle de l'adsorbat en position de demi-cristal $\phi^{\circ}_{1/2}$, il se produit la condensation d'une première couche du chlorure considéré, tête polaire tournée vers le support, se traduisant sur l'isotherme par l'apparition d'une première marche.

Après la condensation de cette première couche, le support n'influence plus la formation d'une deuxième couche à cause de la longueur de la chaîne paraffinique. Dans ces conditions, une deuxième couche peut se condenser sur la première, queue contre queue, si l'énergie de liaison entre deux queues est supérieure à l'énergie de liaison d'une molécule de la micelle de l'adsorbat en position de demi-cristal ou, dans ce cas particulier, si l'énergie de liaison entre deux queues est supérieure à l'énergie de liaison entre deux têtes polaires [77]. La deuxième marche de l'isotherme d'adsorption du chlorure de n dodécylamine doit donc apparaître à une sous-saturation indépendante de la nature du support. Or, elle apparaît, dans le cas de l'adsorption sur la biotite, pour une concentration d'équilibre critique voisine de 3.10^{-4} mole/l [77].

Une troisième couche ne peut plus se condenser sur la seconde car, si elle le faisait, elle le ferait tête contre tête ; or, le support n'a plus d'influence sur la formation de la couche et l'énergie de liaison entre deux têtes est inférieure à l'énergie de liaison d'une molécule de la micelle de l'adsorbat en position de demi-cristal. Le palier dans l'isotherme dû à la condensation de la seconde couche doit donc se prolonger jusqu'à la saturation

pour laquelle on a une condensation tridimensionnelle.

Le tracé de l'isotherme met effectivement en évidence la présence de deux marches très marquées définies par les concentrations d'équilibre respectives (Fig. IV.6) :

$C_e^* = 3{,}9.10^{-5}$ mole/l

$C_e^* = 10^{-4}$ mole/l

On peut émettre deux hypothèses quant à la présence de ces marches:

1 - La surface est homogène et il se produit une adsorption en multicouches.

2 - La surface est hétérogène et il se produit la condensation d'une couche sur deux types de sites.

1 - Admettre une telle condensation en multicouches, c'est supposer que la surface spécifique des cristaux est un peu plus de deux fois inférieure à celle déterminée suivant la méthode B.E.T. (0,4 m^2/g). Le fait que les chlorhydrates d'alkylamine s'adsorbent sur la biotite en donnant deux marches dues à la formation de deux couches,semblerait plaider en faveur de cette hypothèse [77]. Cependant, la deuxième marche de l'isotherme d'adsorption du chlorure de n dodécylamine apparaît à des valeurs de la concentration d'équilibre différentes suivant qu'il s'agit d'adsorption sur la calcite ($C_e^* = 10^{-4}$ mole/l) ou d'adsorption sur la biotite ($C_e^* = 3.10^{-4}$ mole/l). Et cela ne se peut. De plus, la condensation tridimensionnelle du carbonate de n dodécylamine apparaît à une concentration d'équilibre ($C_e^* = 2{,}5.10^{-4}$ mole/l) inférieure à celle pour laquelle la seconde couche de l'adsorbat se condense ($C_e^* = 3.10^{-4}$ mole/l). Dans ces conditions, il est clair qu'une seconde marche ne peut apparaître sur l'isotherme. L'hypothèse d'une adsorption en multicouches est donc à rejeter.

2 - Ceci laisse supposer que la surface présente deux types de sites et que la surface spécifique des cristaux est bien celle mesurée par la méthode B.E.T. Les marches observées sont alors la manifestation de la condensation du collecteur sur chacun des domaines énergétiques, et la hauteur de ces marches est proportionnelle à l'aire des domaines énergétiques qu'elles définissent. Il convient,cependant,de préciser que ces deux types de sites n'apparaissent pas de façon évidente dans la structure de la calcite que nous avons synthétisée (§ II.3.2.2.).

Signalons, pour terminer, que l'isotherme présente, comme dans le cas des cristaux broyés, une partie de courbe de faible pente correspondant à la condensation d'une couche diluée, pour des concentrations d'équilibre inférieures à $3,5.10^{-5}$ mole/l.

VII.6.3.3. Décalage des isothermes

La considération des deux isothermes montre un décalage de l'isotherme d'adsorption sur la calcite broyée par rapport à l'isotherme d'adsorption sur la calcite non broyée, pratiquement d'autant plus important que la concentration d'équilibre est plus faible. Le fait que les deux montées quasi verticales, correspondant à la condensation tridimensionnelle, ne coïncident pas, est le moins significatif car, pour les fortes concentrations d'équilibre, la précision de la méthode des restes est la moins bonne (§ VII.4.2.4.). Cependant, nous avons vu que les cristaux broyés contiennent beaucoup de fines agglomérées sur leur surface (§ II.3.1.2. cliché 6). Sur ces fines viennent s'adsorber des molécules de collecteur. Il faut donc s'attendre à ce qu'il existe, pour ce type de cristaux broyés, un certain nombre de petites particules non centrifugées qui augmente la valeur mesurée de la concentration d'équilibre de la solution et qui diminue la valeur calculée de la quantité adsorbée de collecteur.

L'isotherme d'adsorption sur la calcite broyée se trouve ainsi translatée vers les fortes concentrations d'équilibre et vers les faibles degrés de recouvrement. Il ne s'agit cependant pas d'une translation globale de la courbe car l'effet des petites particules dépend de la concentration d'équilibre : si ces petites particules étaient partiellement éliminées de la même façon par la centrifugation, indépendamment de la couche d'adsorption, l'effet considéré serait relativement plus important aux faibles concentrations d'équilibre. En effet, la quantité de collecteur adsorbée par unité de surface s'écrit :

$$\Gamma_a = (C_o - C_e)\frac{V}{A} \qquad \text{(VII.38)}$$

où V est le volume de solution utilisé en litre,

A, la surface de l'échantillon,

C_o, la concentration initiale de la solution en mole/l,

C_e, la concentration d'équilibre réelle en mole/l.

Si on appelle :

C_e^*, la concentration d'équilibre mesurée en mole/l ,

A', la surface développée des petites particules non centrifugées,

C , la fraction de surface que représentent les petites particules en question ,

on peut écrire :

$$C_e^* = C_e + \frac{\Gamma_a \cdot A'}{V} \qquad \text{(VII.39)}$$

avec $$A' = \beta \cdot A \qquad \text{(VII.40)}$$

d'où il vient, en injectant les équations VII.39 et VII.40 dans l'équation VII.38 :

$$C_e^* = C_e + \beta(C_o - C_e) \qquad \text{(VII.41)}$$

L'erreur relative sur la concentration d'équilibre, due à la présence des petites particules, s'écrit :

$$\varepsilon = \frac{C_e^* - C_e}{C_e} = \beta \frac{C_o - C_e}{C_e} \qquad \text{(VII.42)}$$

Elle est donc d'autant plus grande que la fraction β est plus grande (c'est-à-dire que la surface développée par les petites particules est relativement plus importante), d'une part, et que le rapport $C_o - C_e / C_e$ est plus grand (c'est-à-dire que la solution est plus appauvrie lors de l'adsorption), d'autre part. Or, nous avons vu que le rapport $C_o - C_e / C_e$ est d'autant plus grand que la concentration d'équilibre C_e est plus petite (§ VII.4.2.4.).

Cependant, à cet effet des petites particules, particulièrement important aux faibles concentrations, vient s'ajouter l'effet de la formation, aux fortes concentrations, de couches condensées sur la surface des dites particules qui défavorisent l'élimination de ces dernières par centrifugation (densité plus faible ; meilleure flottation).

L'importance relative de ces deux effets est difficilement appréciable ; on doit, malgré tout, s'attendre à ce que l'isotherme relative aux cristaux broyés soit déplacée vers les plus fortes concentrations, pour toute la gamme des concentrations utilisées.

De même, l'importance globale de ces deux effets est difficilement appréciable si bien que le décalage observé des isothermes peut être également relié à l'effet du broyage sur l'état de surface de la calcite.

VII.6.4. INFLUENCE DU BROYAGE SUR LA DISTRIBUTION ENERGETIQUE DES SITES. ETUDE DES FONCTIONS DE DISTRIBUTION

VII.6.4.1. Définition de la fonction de distribution

La fonction de distribution énergétique des sites est le nombre de sites dont l'énergie d'adsorption est comprise entre ϕ_a° et $\phi_a^\circ + \Delta\phi_a^\circ$. Elle peut s'exprimer par la relation :

$$f = \frac{\Delta\Theta}{\Delta(\Delta\mu)} \qquad \text{(VII.43)}$$

et se calcule à partir des isothermes d'adsorption.

VII.6.4.2. Tracé des isothermes en fonction de la sursaturation

La considération des isothermes d'adsorption du chlorure de n dodécylamine sur la calcite non broyée (Courbe II, Fig. VII.7) et sur la calcite broyée (Courbe I, Fig. VII.7), en tenant compte, dans ce cas, des petites marches, fait apparaître trois types de sites :

- des sites de forte énergie correspondant à une sursaturation de -5,80 kT (première marche de l'isotherme relative à la calcite non broyée) ;
- des sites de moyenne énergie correspondant à une sursaturation de - 4,90 kT (deuxième marche de l'isotherme relative à la calcite non broyée et, approximativement, première marche de l'isotherme relative à la calcite broyée) ;
- des sites de faible énergie correspondant à une sursaturation de - 4,10 kT (seconde marche de l'isotherme relative à la calcite broyée).

La considération des mêmes isothermes en négligeant la présence des petites marches dans le cas de la calcite broyée fait apparaître les deux premiers types de sites précédents de forte et moyenne énergies et une suite continue de types de sites de faibles énergies, d'autant plus nombreux que l'énergie est plus faible.

VII.6.4.3. Tracé des fonctions de distribution

A partir des isothermes précédentes (Fig. VII.7), nous traçons les fonctions de distribution des sites, avec un pas $\Delta(\Delta\mu)$ de 0,05 , de la calcite non broyée et de la calcite broyée en considérant, dans ce cas, l'isotherme

correspondante/soit comme une courbe continue (Fig. VII.8) soit / comme une courbe présentant deux petits paliers (Fig. VII.9), ce qui ne change en rien l'interprétation des courbes.

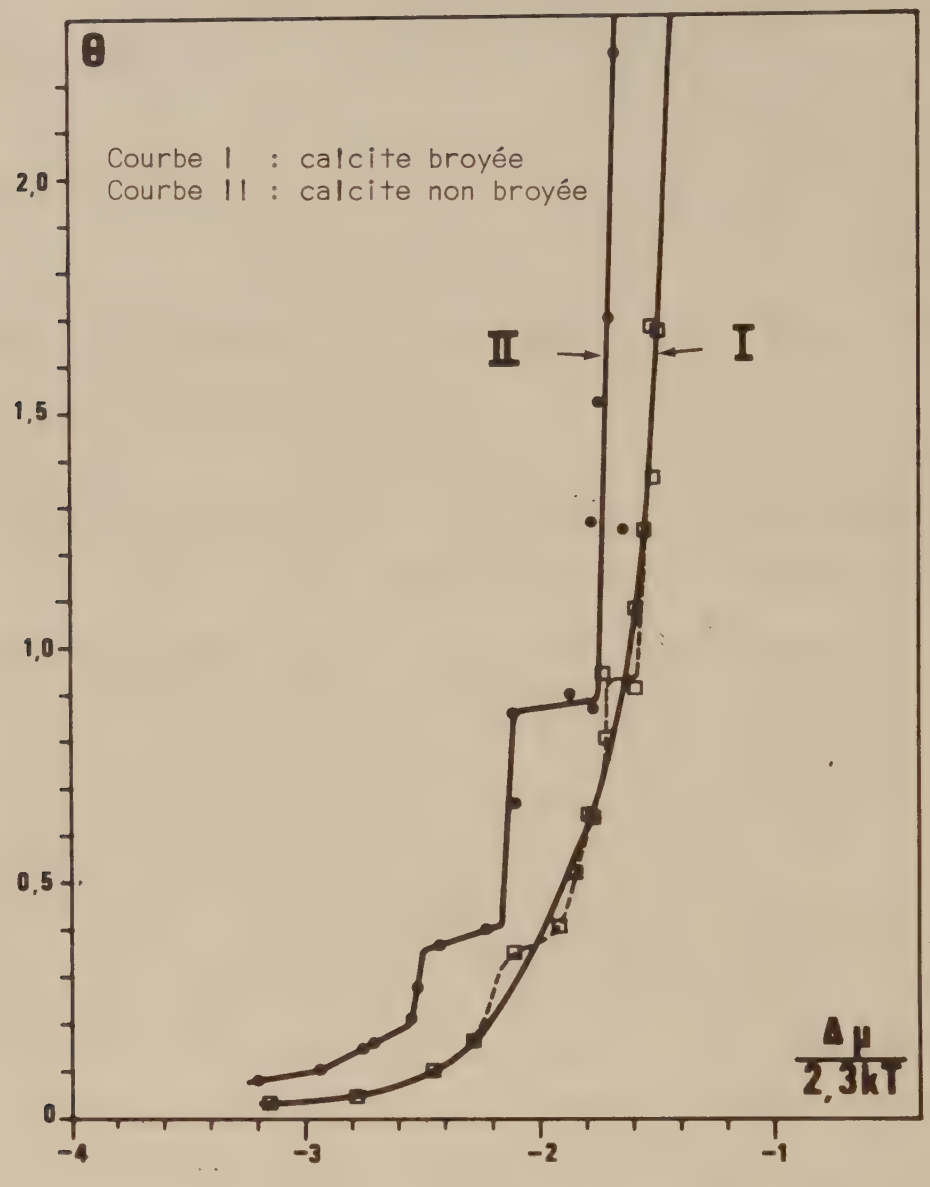


Fig. VII.7 : Isothermes d'adsorption du chlorure de n dodécylamine en fonction de la sursaturation

L'étude des fonctions de distribution montre, en effet, qu'avec le broyage :

- les sites de forte énergie disparaissent totalement,
- les sites de moyenne énergie sont moins nombreux et plus étalés,
- les sites de faible énergie deviennent nombreux et sont également assez étalés.

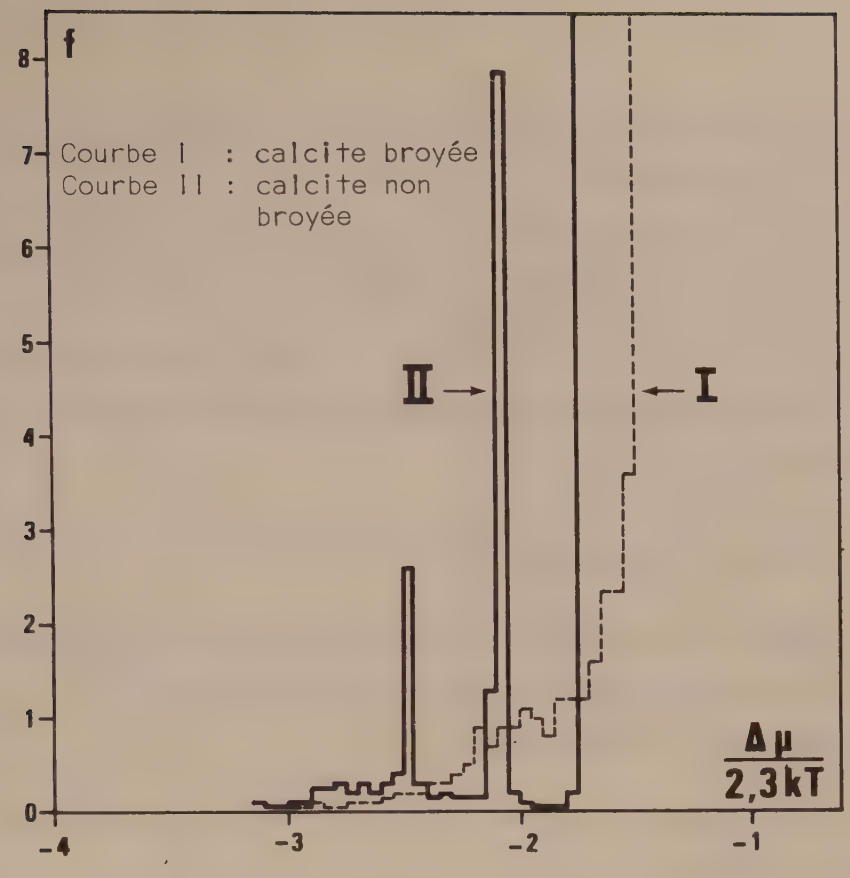


Fig. VII.8 : Fonction de distribution énergétique des sites sur la calcite en considérant l'isotherme relative à la calcite broyée comme une courbe continue

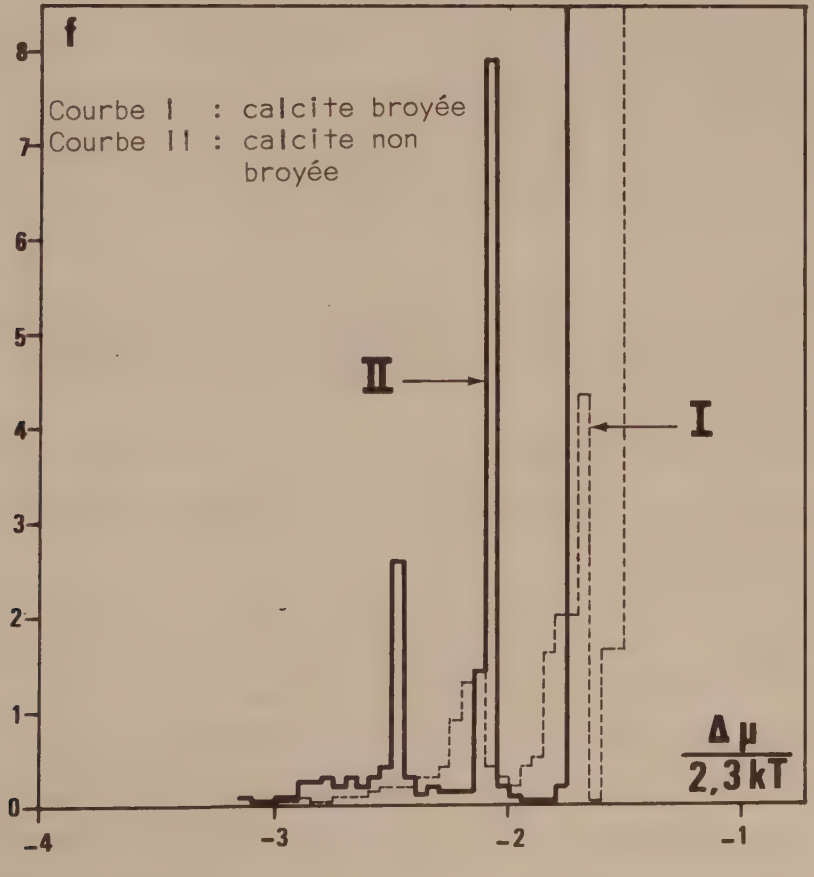


Fig. VII.9 : Fonction de distribution énergétique des sites sur la calcite en considérant l'isotherme relative à la calcite broyée comme une courbe présentant des paliers

Ces considérations font conclure, avec DEGOUL [81], que le broyage a un double effet :

- il tend à diminuer le nombre des sites de forte énergie ;
- il tend à augmenter le nombre des sites de faible énergie ainsi qu'à les étaler.

Il y a donc homogénéisation énergétique de la surface vers le niveau énergétique le plus bas.

VII.6.4.4. Discussion

L'effet des petites particules non centrifugées se traduit, nous l'avons vu, par une translation, vers les faibles sous-saturations, de l'isotherme relative aux cristaux broyés.

Le broyage, agissant sur la nature énergétique des sites, a un effet dans le même sens.

Chacun de ces deux effets est difficilement appréciable. Néanmoins, si l'erreur introduite par les petites particules non centrifugées n'est pas telle que la position relative réelle des deux isothermes est inverse de celle effectivement obtenue, le broyage a bien pour effet de rendre amorphe la surface de la calcite. Ce résultat est en accord avec celui obtenu à partir des chaleurs d'immersion. En effet, si la réactivité de la calcite diminue vis-à-vis des molécules de chlorhydrate, c'est parce qu'elle augmente vis-à-vis des molécules d'eau.

Nous nous proposons, maintenant, de calculer l'abaissement de l'énergie interfaciale de la calcite, consécutif à l'adsorption de ce type de molécules tensio-actives.

VII.7. CALCUL DE L'ABAISSEMENT DE L'ENERGIE INTERFACIALE DU A L'ADSORPTION

Dans le cas d'une adsorption qui aboutit à des phases non condensées, l'abaissement de l'énergie de surface peut être obtenu par l'intégration de l'isotherme de Gibbs. Cet abaissement est dû à deux effets : d'une part, à la saturation de liaisons libres existant sur la surface du support, d'autre part, à la valeur élevée de l'entropie de configuration d'une couche diluée.

Cependant, dans le cas d'une adsorption qui aboutit à une couche condensée qui représente une couche bidimensionnelle compacte (cristal bidimensionnel), il n'est plus permis d'intégrer l'isotherme de Gibbs. En effet, le potentiel chimique est indépendant du degré de recouvrement pour des couches condensées. Il faut utiliser un autre traitement en considérant la phase condensée comme un réseau bidimensionnel et en utilisant un schéma analogue à celui de BORN et STERN pour la détermination des énergies de surface [88].

VII.7.1. CALCUL DE L'ENERGIE DE SURFACE

Par définition, l'énergie de surface se calcule en évaluant la somme des énergies des liaisons que l'on brise lorsqu'on détache du support une colonne ayant pour base le plus petit élément répétable, soit, pour simplifier, la molécule (Fig. VII.10).

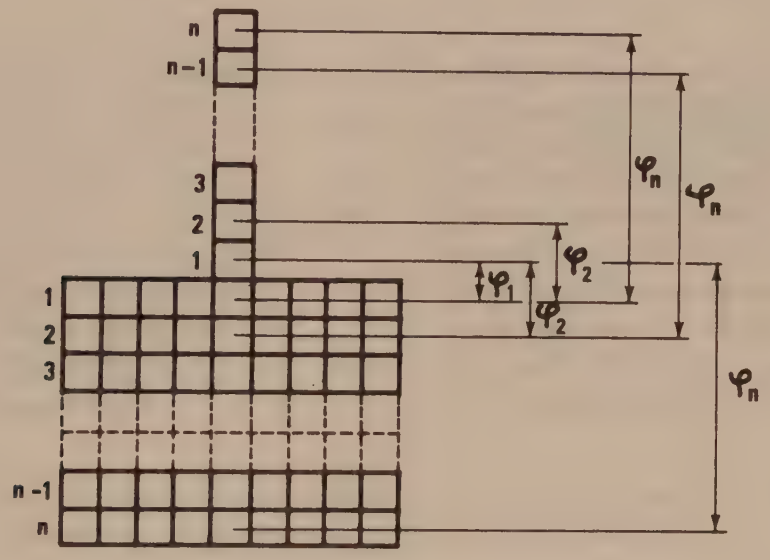


Fig. VII.10 : Détermination de l'énergie de surface par la méthode de BORN et STERN

Appelons ϕ_1, l'énergie de liaison normale avec le support de la molécule située juste au contact de ce dernier,

ϕ_2, l'énergie de liaison normale avec le support de la molécule située au-dessus de la précédente, mais également l'énergie de liaison normale avec le plan sous-jacent au support de la première molécule,

ϕ_n, l'énergie de liaison de la $n^{ième}$ molécule avec le support, mais également l'énergie de liaison normale de toutes les molécules situées

au-dessous d'elle (jusqu'à la première molécule) avec tous les plans sous-jacents au support (jusqu'au $n^{ième}$ plan).

Le travail nécessaire pour séparer la colonne du support s'écrit :

$$\sum = \phi_1 + 2\,\phi_2 + 3\,\phi_3 + \ldots\ldots + n\,\phi_n \qquad \text{(VII.44)}$$

Ce travail a permis de créer deux surfaces, d'énergie de surface σ et d'aire a^2 (égale à l'aire de la molécule) :

$$\sum = 2\sigma.a^2 \qquad \text{(VII.45)}$$

On peut maintenant calculer ce travail d'une autre façon : considérons un cristal infini, de surface A, contenant N_1 molécules dans un plan. On le détruit plan par plan en ôtant successivement des molécules en position de pas répétable ; puis on le reconstitue en plaçant les molécules en position de pas répétable, pour former d'abord un plan bidimensionnel, puis le cristal plan par plan (Fig. VII.11).

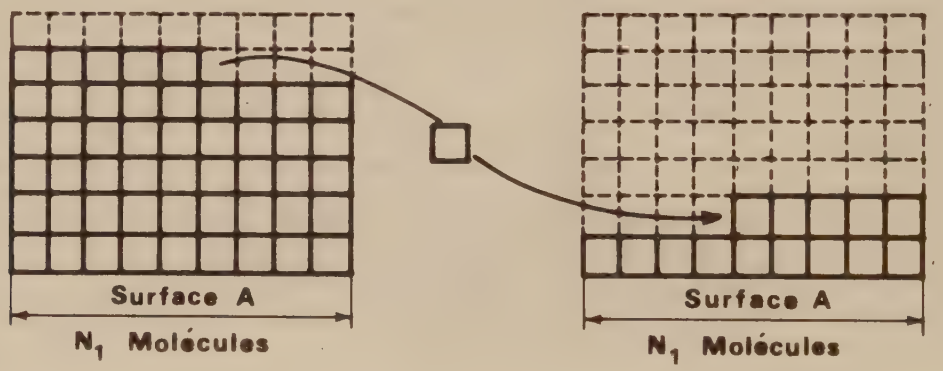


Fig. VII.11 : Détermination de l'énergie de surface par destruction et reconstitution d'un cristal plan par plan

Le travail nécessaire pour détruire le premier plan est :

$$W_1' = N_1 \cdot \phi_{1/2} \qquad \text{(VII.46)}$$

$\phi_{1/2}$ est l'énergie de liaison d'une molécule en position de pas répétable dans le cristal.

Le travail gagné dans la formation du premier plan, qui est donc bidimensionnel, est :

$$W_1'' = - N_1 \cdot \phi_{1/2}' \qquad \text{(VII.47)}$$

où $\phi'_{1/2}$ est l'énergie de liaison d'une molécule en position de pas répétable dans un plan bidimensionnel.

Mais : $$\phi_{1/2} = \phi^{\circ}_{1/2} + \frac{\omega}{2} \qquad \text{(VII.48)}$$

et $$\phi'_{1/2} = \frac{\omega}{2} \qquad \text{(VII.49)}$$

où $\phi^{\circ}_{1/2}$ est l'énergie de liaison normale d'une molécule en position de pas répétable,

ω, l'énergie de liaison latérale de la même molécule.

Le bilan global de cette première étape s'écrit :

$$W_1 = N_1 \cdot \phi_{1/2} - N_1 \cdot \phi'_{1/2} \qquad \text{(VII.50)}$$

D'où, en remplaçant $\phi_{1/2}$ et $\phi'_{1/2}$ par leur expression (Eq. VII.48 et VII.49), il vient :

$$W_1 = N_1 \cdot \phi^{\circ}_{1/2} \qquad \text{(VII.51)}$$

$\phi^{\circ}_{1/2}$ étant l'énergie de liaison normale d'une molécule en position de pas répétable avec tous les plans qui lui sont sous-jacents, on peut écrire :

$$W_1 = N_1 (\phi_1 + \phi_2 + \ldots\ldots + \phi_n) \qquad \text{(VII.52)}$$

ϕ_1, ϕ_2 ... ϕ_n ont les significations données plus haut.

Maintenant, le travail nécessaire pour évaporer un second plan du cristal et le fixer sur le plan bidimensionnel est :

$$W_2 = N_1 \phi_{1/2} - N_1 (\phi_1 + \frac{\omega}{2}) \qquad \text{(VII.53)}$$

soit :

$$W_2 = N_1 (\phi_2 + \phi_3 + \ldots + \phi_n) \qquad \text{(VII.54)}$$

Le travail nécessaire pour évaporer un troisième plan du cristal et le fixer sur les deux précédents est :

$$W_3 = N_1 \phi_{1/2} - N_1 (\phi_1 + \phi_2 + \frac{\omega}{2}) \qquad \text{(VII.55)}$$

soit :

$$W_3 = N_1 (\phi_3 + \phi_4 + \ldots + \phi_n) \qquad \text{(VII.56)}$$

En supposant la somme des travaux d'évaporation et de condensation de la $n^{ième}$ couche nulle ($W_n = 0$), le travail global correspondant à la

destruction plan par plan du cristal et/sa reconstitution, également plan par plan, par évaporationset condensations,respectivement, de molécules en position de pas répétable, s'écrit :

$$\sum_{1}^{n} W_i = N_1 (\phi_1 + 2\phi_2 + 3\phi_3 + \ldots + (n-1)\ \phi_{n-1}) \qquad \text{(VII.57)}$$

Le résultat de ce traitement est que l'on a formé deux surfaces ; on accède donc,ainsi,à l'énergie de surface. La comparaison des équations VII.57 d'une part, VII.44 et VII.45, d'autre part, montre que le calcul est correct.

VII.7.2. CALCUL DE L'ABAISSEMENT DE L'ENERGIE INTERFACIALE

Le raisonnement précédent peut s'appliquer à un même cristal infini C, d'aire A, contenant N_1 molécules dans son plan, à partir duquel est construit, plan par plan, un adsorbat sur un support étranger B. La structure de l'adsorbat est supposée identique à celle du cristal infini (Fig. VII.12).

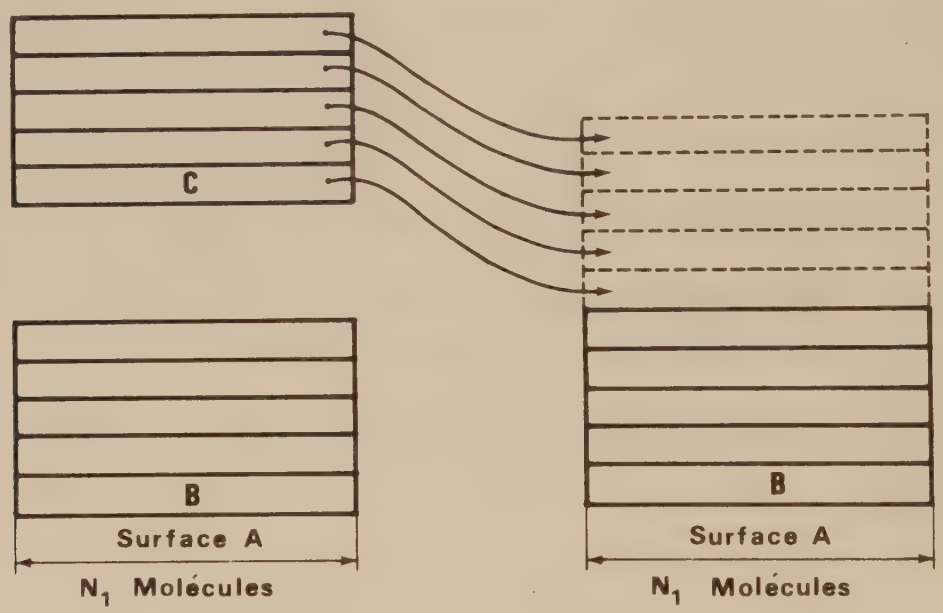


Fig. VII.12 : Détermination de l'énergie interfaciale par évaporation et condensation, sur un support, du cristal de l'adsorbat

L'évaporation et la condensation sur le support étranger B du premier plan du cristal C donne une couche bidimensionnelle pour laquelle on ne peut parler d'énergie de surface. Cependant, on peut calculer la variation d'énergie interfaciale $\Delta\sigma_1$ due à cette évaporation et à cette condensation successives.

On obtient :

$$W_1 = A.\Delta\sigma_1 = N_1 \left(\phi_1 + \phi_2 + \ldots + \phi_n + \frac{\omega}{2}\right) - N_1 \left(\phi_{a,1} + \phi_{a,2} + \ldots + \phi_{a,n} + \frac{\omega}{2}\right)$$

(VII.58)

où ϕ_1, ϕ_2 ... ϕ_n et ω ont la même signification que précédemment et où $\phi_{a,1}$, $\phi_{a,2}$, ... $\phi_{a,n}$ représentent les énergies de liaisons normales d'une molécule de la couche d'adsorption avec les différents plans du support.

Mais, l'énergie d'interaction normale d'une molécule à la surface du cristal avec les plans qui lui sont sous-jacents s'écrit :

$$\phi^\circ_{1/2} = \phi_1 + \phi_2 + \ldots \phi_n \qquad \text{(VII.59)}$$

De même, l'énergie d'interaction normale $\phi^\circ_{a,1}$ d'une molécule adsorbée avec les plans du support qui lui sont sous-jacents s'écrit :

$$\phi^\circ_{a,1} = \phi_{a,1} + \phi_{a,2} + \ldots + \phi_{a,n} \qquad \text{(VII.60)}$$

On en déduit, à partir des équations VII.58, VII.59 et VII.60, l'abaissement $\Delta\sigma_1$ de l'énergie interfaciale :

$$\Delta\sigma_1 = -\frac{N_1}{A}\left(\phi^\circ_{a,1} - \phi^\circ_{1/2}\right) = -\frac{1}{a^2}\left(\phi^\circ_{a,1} - \phi^\circ_{1/2}\right) \qquad \text{(VII.61)}$$

$\phi^\circ_{1/2}$ étant une constante caractéristique de l'adsorbat, l'abaissement de l'énergie interfaciale due à la condensation d'une couche bidimensionnelle ne dépend que de l'énergie d'interaction normale d'adsorption.

De même, pour une deuxième couche condensée, on peut écrire :

$$\Delta\sigma_2 = \Delta\sigma_1 + \frac{1}{a^2}\left[\phi_1 + \phi_2 + \ldots + \phi_n + \frac{\omega}{2} - \phi_1 - \phi_{a,2} - \ldots - \phi_{a,n} - \frac{\omega}{2}\right]$$

(VII.62)

soit :

$$\Delta\sigma_2 = \Delta\sigma_1 + \frac{1}{a^2}\left[\phi_2 + \phi_3 + \ldots + \phi_n - \phi_{a,2} - \phi_{a,3} - \ldots - \phi_{a,n}\right]$$

(VII.63)

Si on explicite, dans cette dernière équation, $\Delta\sigma_1$ (Eq. VII.58), on obtient :

$$\Delta\sigma_2 = \frac{1}{a^2}\left[\phi_1 + 2\,\phi_2 + 2\,\phi_3 + \ldots + 2\,\phi_n - \phi_{a,1} - 2\,\phi_{a,2} - 2\,\phi_{a,3} - \ldots - 2\phi_{a,n}\right]$$

(VII.64)

De même, pour une troisième couche condensée, il vient :

$$\Delta\sigma_3 = \frac{1}{a^2}\left[\phi_1 + 2\phi_2 + 3\phi_3 + \ldots + 3\phi_n - \phi_{a,1} - 2\phi_{a,2} - 3\phi_{a,3} - \ldots - 3\phi_{a,n}\right] \qquad \text{(VII.65)}$$

Enfin, pour une $n^{ième}$ couche condensée, on obtient :

$$\Delta\sigma_n = \frac{1}{a^2}\left[\phi_1 + 2\phi_2 + 3\phi_3 + \ldots + n\phi_n - \phi_{a,1} - 2\phi_{a,2} - 3\phi_{a,3} - \ldots - n\phi_{a,n}\right] \qquad \text{(VII.66)}$$

Mais, d'après les équations VII.44 et VII.45, l'énergie de surface du cristal s'exprime par :

$$2\sigma = \frac{1}{a^2}\left[\phi_1 + 2\phi_2 + \ldots + n\phi_n\right] \qquad \text{(VII.67)}$$

De même, l'évaluation de la somme des énergies des liaisons que l'on brise lorsqu'on détache du support une colonne constituée de l'adsorbat, ayant pour base le plus petit élément répétable, permet d'exprimer l'énergie d'adhésion :

$$\beta = \frac{1}{a^2}\left[\phi_{a,1} + 2\phi_{a,2} + \ldots + n\,\phi_{a,n}\right] \qquad \text{(VII.68)}$$

Dans ces conditions, il vient :

$$\Delta\sigma_n = \frac{1}{a^2}\left[2\sigma - \beta\right] \qquad \text{(VII.69)}$$

Mais, lorsqu'une couche infinie se condense sur une surface solide, une interface et une surface, d'énergies libres spécifiques respectives σ_{SL} et σ_L, se créent et la surface du solide, d'énergie libre spécifique σ_S, disparaît.

On obtient donc :

$$\Delta\sigma_n = \frac{1}{a^2}\left(\sigma_{SL} + \sigma_L - \sigma_S\right) \qquad \text{(VII.70)}$$

L'introduction dans l'équation VII.70 de l'équation de Dupré :

$$\beta = \sigma_S + \sigma_L - \sigma_{SL} \qquad \text{(VII.71)}$$

donne :

$$\Delta\sigma_n = \frac{1}{a^2}\left[2\sigma_L - \beta\right] \qquad \text{(VII.72)}$$

On retrouve donc ainsi le résultat obtenu plus haut (Eq. VII.69), ce qui montre que la méthode de calcul est juste.

VII.7.3. APPLICATION A L'ADSORPTION DU CHLORURE DE n DODECYLAMINE SUR LA CALCITE

Nous nous proposons d'évaluer l'abaissement de l'énergie interfaciale dû à l'adsorption d'une monocouche de chlorure de n dodécylamine sur la calcite. L'équation VII.61 montre qu'il ne dépend que de l'énergie d'interaction normale de l'adsorbat avec le support :

$$\Delta\sigma_1 = \frac{1}{a^2}\left(\phi^\circ_{1/2} - \phi^\circ_{a,1}\right)$$

Or la sous-saturation critique pour laquelle la condensation bidimensionnelle d'une première couche adsorbée se produit, est (Eq. VII.26) :

$$\Delta\mu_1^* = \phi^\circ_{1/2} - \phi^\circ_{a,1}$$

D'où

$$\Delta\sigma_1 = \frac{1}{a^2} \cdot \Delta\mu_1^* \qquad \text{(VII.73)}$$

On peut donc calculer l'abaissement de l'énergie interfaciale à partir du tracé de l'isotherme d'adsorption du chlorure de n dodécylamine sur la calcite non broyée (courbe II, Fig. VII.7).

Cependant, chacune des deux marches de cette isotherme d'adsorption étant caractéristique de la condensation d'une monocouche du collecteur sur deux domaines énergétiques différents, on ne peut que calculer l'effet de l'adsorption sur l'énergie interfaciale pour chacun de ces domaines. Néanmoins, la connaissance de l'aire de chacun de ces domaines permet de calculer un abaissement moyen de l'énergie interfaciale :

- Pour le premier type de sites ($\Delta\mu_1^* = -5{,}80$ kT), l'abaissement de l'énergie interfaciale est :

$$\Delta\sigma_1^1 = -5{,}80\,\frac{kT}{a^2} \simeq 116 \text{ ergs/cm}^2$$

- Pour le deuxième type de sites ($\Delta\mu_2^* = -4{,}90$ kT), l'abaissement de l'énergie interfaciale est :

$$\Delta\sigma_1^2 = -4{,}90\,\frac{kT}{a^2} \simeq 98 \text{ ergs/cm}^2$$

Or, on a vu que la hauteur des marches est proportionnelle à l'aire des domaines énergétiques qu'elles définissent (§ VII.6.3.2.2.). Ces domaines

représentent donc, respectivement, environ 20 % et 50 % de la surface puisqu'on passe d'un taux de recouvrement de 0,18 à 0,38, d'une part et de 0,38 à 0,88, d'autre part, chaque fois pour une même valeur de la concentration d'équilibre (Fig. VII.6). Si la surface était constituée uniquement par ces deux types de sites, elle comprendrait 28 % du premier type et 72 % du second. Dans ces conditions, l'abaissement moyen de l'énergie interfaciale serait :

$$\Delta\sigma \simeq 0{,}28 \cdot \Delta\sigma_1^1 + 0{,}72 \cdot \Delta\sigma_1^2$$

soit $\Delta\sigma \simeq 104$ ergs/cm^2

L'abaissement de l'énergie interfaciale de la calcite dû à l'adsorption d'une monocouche de chlorure de n dodécylamine est donc considérable. Il est, en particulier, d'un ordre de grandeur supérieur aux valeurs des énergies interfaciales des cristaux ioniques au contact de leur solution aqueuse, en milieu pur, calculées à partir des fréquences de germination. Ces dernières sont en effet voisines de 5 à 20 ergs/cm^2. Si un tel abaissement de l'énergie interfaciale n'agissait que d'un point de vue thermodynamique, il aurait pour effet d'augmenter la fréquence de germination. Cependant, la formation de couches condensées bidimensionnelles, à de faibles concentrations d'équilibre, rend cet effet thermodynamique négligeable en créant un blocage total de la surface des germes. On doit donc s'attendre à l'inhibition de toute nucléation.

VII.8. CONCLUSION

L'adsorption de molécules de chlorure de n dodécylamine est notablement influencée par l'état de surface de la calcite.

Dans le cas de cristaux non broyés, l'isotherme d'adsorption présente deux marches très marquées avant l'apparition d'une condensation tridimensionnelle. Parce que cette condensation tridimensionnelle se produit à une concentration d'équilibre inférieure à la concentration micellaire critique de l'adsorbat, elle est celle d'un produit de la réaction de ce dernier avec le carbonate de calcium en solution et, vraisemblablement, celle du carbonate de n dodécylamine. De plus, parce qu'elle se produit à une concentration d'équilibre inférieure à celle pour laquelle la seconde couche de l'adsorbat se condense (cette dernière étant indépendante du support), les deux marches observées sont la manifestation, non pas d'une adsorption en

multicouches sur une surface homogène, mais de la formation d'une couche bidimensionnelle de l'adsorbat sur deux types de sites de la calcite.

Le broyage des cristaux se traduit par la disparition presque totale de ces marches, d'une part et par la translation de l'isotherme vers les faibles sous-saturation, d'autre part. Ce dernier trait est dû à deux conséquences du broyage qui agissent dans le même sens :

1) La formation de fines non centrifugées dont l'effet de déplacer l'isotherme vers les faibles sous-saturations, plus sensible aux faibles concentrations d'équilibre, est cependant accru aux fortes concentrations par la formation de couches condensées.

2) L'homogénéisation de la surface vers le niveau énergétique le plus bas donc vers les faibles sous-saturations.

Il est à noter que la plus faible réactivité de la calcite broyée vis-à-vis des molécules de chlorure de n dodécylamine, relativement à celle de la calcite non broyée, confirme sa plus forte réactivité vis-à-vis des molécules d'eau, obtenue à partir des chaleurs d'immersion.

Enfin, l'adsorption de molécules de chlorure de n dodécylamine se traduit par un abaissement de l'énergie interfaciale de la calcite qu'un traitement basé sur les travaux d'évaporation d'une couche bidimensionnelle de l'adsorbat à partir de son cristal tridimensionnel et de condensation sur un support étranger permet d'exprimer et d'évaluer à 100 ergs/cm^2.

CHAPITRE VIII

CONCLUSIONS GENERALES

I.1. La méthode de GRUZENSKI permet la synthèse de monocristaux de calcite, pentagonaux, de grandes dimensions, dont une étude en microscopie électronique, par la technique de réplique platine-carbone, révèle qu'un broyage dénature leurs faces de croissance.

I.2. Une adaptation de la méthode précédente permet la synthèse de petits cristaux de calcite que la même étude en microscopie électronique montre cristallisés sous forme de rhomboèdres à faces planes, parfaitement définies.

I.3. La caractérisation, par diffraction aux rayons X, des cristaux de carbonate obtenus, indique que la réalisation de la synthèse considérée à une température supérieure à 60°C conduit à la formation, non plus de calcite, mais d'aragonite.

I.4. Tant l'étude topographique des faces de croissance des cristaux synthétisés, par la technique de réplique platine-carbone, que celle des faces de clivage des cristaux naturels, par la technique de décoration à l'or, montrent que les surfaces considérées sont attaquées thermiquement pour une température de l'ordre de 250°C, sous un vide de 10^{-5} Torr.

I.5. Dans ce dernier cas, la mesure du déplacement d'une ligne de glissement par un certain nombre de gradins permet d'affirmer que la décoration à l'or des faces de clivage de la calcite révèle des gradins d'une hauteur élémentaire.

II. Une étude théorique des bilans énergétiques liés à l'immersion directe, dans l'eau, d'un solide préalablement dégazé et à l'immersion de

ce même solide, réalisée par étapes successives (adsorption de vapeur d'eau suivie d'immersion, dans l'eau, du solide recouvert d'une couche adsorbée) permet d'établir les points suivants :

II.1. Une immersion directe d'un solide dans l'eau permet dans tous les cas, la détermination de l'énergie d'adhésion et, par voie de conséquence, le calcul de l'énergie interfaciale car la variation de l'énergie libre du système est égale à la chaleur d'immersion, la variation d'entropie correspondante étant négligeable.

II.2. La détermination de ces mêmes grandeurs à partir du tracé des isothermes d'adsorption de vapeur d'eau n'a de sens que dans les cas de mouillages parfait et plus que parfait pour lesquels il se forme des couches condensées. La réalisation d'une immersion, dans l'eau, du solide ainsi recouvert de couches condensées permet la détermination de l'énergie interfaciale, la variation d'entropie correspondant à cette étape étant négligeable ; par contre, dans le cas de mouillage imparfait, la réalisation d'une immersion, dans l'eau, du solide recouvert d'une couche diluée d'adsorption ne permet pas une telle détermination à cause de l'incertitude concernant la variation d'entropie relative à cette étape.

II.3. De même, la détermination calorimétrique des grandeurs considérées à partir de la seule adsorption de vapeur d'eau est privée de sens dans le cas d'un mouillage imparfait du solide par le liquide à cause de la méconnaissance de l'entropie d'adsorption. Cependant, ici, une immersion dans l'eau, consécutive à l'adsorption, permet d'atteindre l'énergie interfaciale car la variation de l'énergie libre totale est égale à la chaleur d'immersion globale par suite des signes différents des entropies d'adsorption et d'immersion, par ailleurs de grandeur égale.

Dans lescas de mouillages parfait et plus que parfait du solide par le liquide, l'immersion en deux étapes, du premier dans le second, permet d'atteindre l'énergie interfaciale car la variation de l'énergie libre totale est égale à la chaleur d'immersion globale, les entropies d'adsorption et d'immersion étant négligeables.

III.1 Les mesures de la chaleur d'immersion de la calcite broyée montre que :

- la surface de cette dernière est composée de faces non

cristallographiques qu'un traitement à l'anhydride carbonique, ou mieux, un traitement thermique permet de restructurer et de transformer en faces de non-équilibre (faces K) ;

- de plus, ces faces non cristallographiques sont recouvertes partiellement de chaux, si bien que dans la valeur mesurée de la chaleur d'immersion, égale à 760 ergs/cm^2, entre une contribution de la chaleur de réaction de l'eau sur l'oxyde.

III.2. Un traitement approprié de la calcite broyée à l'anhydride carbonique permet une recarbonatation de la surface et abaisse la valeur mesurée de la chaleur d'immersion à 540 ergs/cm^2. En supposant la recarbonatation totale et la désorption de l'anhydride carbonique éventuellement physisorbé sur la surface recarbonatée, complète, cette valeur représente la valeur réelle de la chaleur d'immersion de la calcite broyée.

III.3. L'abaissement observé de la chaleur d'immersion, égal à 220 ergs/cm^2, correspond à la contribution de la chaleur de réaction de l'eau sur l'oxyde superficiel. Le calcul permet de déterminer la valeur de cette contribution en supposant la calcite recouverte d'une monocouche de chaux. Elle est trouvée égale à 630 ergs/cm^2. Il en est déduit que le taux de recouvrement de la calcite par la chaux est de 0,35.

III.4. Les mesures de la chaleur d'immersion de la calcite non broyée montrent que la surface de cette dernière n'est pas hydrolysée et qu'elle n'est pas non plus recouverte de trace d'anhydride carbonique non désorbé, dans le cas où elle a subi un traitement gazeux. La valeur de la chaleur d'immersion obtenue, égale à 480 ergs/cm^2, est inférieure à celle des cristaux broyés et traités, ce qui s'explique par les hypothèses suivantes :

- L'énergie de surface de la calcite non broyée (dont la surface est composée de faces d'équilibre) est sans doute inférieure à celle de la calcite broyée, restructurée et recarbonatée (dont la surface est composée surtout de faces de non-équilibre).

- La recarbonatation des cristaux broyés n'est peut être pas totale.

- La surface de la calcite broyée, recarbonatée n'est peut-être pas parfaitement désorbée de toute trace d'anhydride carbonique dont il est

montré que la dissolution dans l'eau est fortement exothermique.

Les mesures de $p_H$métrie et de spectrométrie de masse permettent de lever les deux dernières hypothèses.

IV.1. Les mesures du p_H de solutions saturées de calcite broyée confirment que la surface de cette dernière est partiellement recouverte de chaux si bien que dans la valeur mesurée du p_H égale à 10,06, entre une contribution des ions OH^- issus de l'hydroxyde formé.

IV.2. Un traitement approprié de la calcite à l'anhydride carbonique permet d'abaisser la valeur du p_H de sa solution saturée à 9,98.

IV.3. Les mesures du p_H de solutions saturées de calcite non broyée confirment que la surface de cette dernière n'est pas hydrolysée. La valeur mesurée du p_H de telles solutions est égale à 9,95.

IV.4. Le fait que la valeur du p_H d'une solution saturée de calcite non broyée soit égale à la valeur théorique calculée, d'une part et le fait qu'il n'y ait aucune raison pour que le p_H des solutions saturées de calcite broyée et traitée et de calcite non broyée diffère, d'autre part, font admettre que la différence de 0,03 unité de p_H entre les solutions saturées des deux types de cristaux est significative d'une recarbonatation non totale de la calcite broyée et traitée.

IV.5. Le calcul permet de déterminer :
- la valeur théorique d'une solution saturée de calcite (9,95)
- l'effet qu'aurait sur cette valeur la dissolution d'une fraction de monocouche superficielle de chaux.

Il est ainsi trouvé qu'à un p_H de 9,98, correspond un taux de recouvrement de la calcite par la chaux égal à 0,07 et qu'à un p_H de 10,06, correspond un taux de recouvrement de 0,27.

V.1. L'analyse thermique d'un échantillon de calcite broyée et traitée à l'anhydride carbonique crée le départ d'une quantité de ce même gaz que la spectrométrie de masse permet d'analyser et d'estimer quantitativement. Elle correspond à la décomposition de 27 % de la monocouche superficielle. Il est ainsi confirmé que la calcite broyée est partiellement recouverte de chaux.

V.2. Le spectre d'analyse de la vapeur de la même calcite montre que, après dégazage à froid, la surface des cristaux est exempte de trace d'anhydride carbonique, ce qui vérifie les déductions faites à partir des mesures du p_H.

V.3. Les spectres d'analyse de la vapeur des cristaux non broyés, traités et non traités, sont identiques, ce qui confirme que la calcite non broyée est insensible à un traitement à l'anhydride carbonique et n'est donc pas recouverte de chaux.

VI. L'ensemble des résultats obtenus par calorimétrie, $p_H$métrie et spectrométrie de masse met en évidence les points suivants :

VI.1. La surface de la calcite broyée et non traitée est très active vis-à-vis de l'eau d'une part parce qu'elle est désorganisée lors du broyage, d'autre part parce qu'elle est partiellement décomposée lors de traitements thermiques.

Pour expliquer la dissociation de la calcite broyée, il ne peut être émis que des hypothèses :

- La surface présente deux types de faces :
  . des faces denses (de croissance ou de clivage) parfaitement stables
  . des faces non denses (de broyage) particulièrement actives.

Les traitements thermique et gazeux n'ont d'action que sur ce dernier type de face.

- La surface ne présente pratiquement pas de faces denses, mais pour des raisons chimiques ou plus vraisemblablement cristallographiques, elle ne peut se dissocier qu'à 30 %.

VI.2. La surface de la calcite non broyée, composée de faces denses d'équilibre et, par ailleurs, non dissociée, est par contre peu réactive vis-à-vis de l'eau.

VII.1. Les isothermes d'adsorption du chlorure de n dodécylamine sur les deux types de cristaux, broyés et non broyés, montrent que la condensation tridimensionnelle de l'adsorbat, se faisant à une concentration d'équilibre inférieure à la concentration micellaire critique du chlorure

considéré, est en fait celle d'un produit de la réaction de ce dernier avec le carbonate de calcium en solution et, vraisemblablement, celle du carbonate de n dodécylamine.

VII.2. L'isotherme d'adsorption du chlorure de n dodécylamine sur la calcite non broyée présente deux marches très marquées. Il est montré qu'elles sont la manifestation, non pas d'une adsorption en multicouches sur une surface homogène (la condensation tridimensionnelle du carbonate de n dodécylamine apparaissant à une concentration d'équilibre inférieure à celle pour laquelle se produit la condensation d'une seconde couche du chlorure), mais de la formation d'une couche bidimensionnelle de l'adsorbat sur deux types de sites.

VII.3. L'isotherme d'adsorption de ce même chlorure sur la calcite broyée ne présente pratiquement plus de marches, l'adsorbant étant alors constitué d'un grand nombre de domaines énergétiques voisins. Elle est, de plus, translatée vers les faibles sous-saturations, par rapport à l'isotherme relative aux cristaux non broyés, parce que le broyage a deux conséquences :

- il engendre la formation de fines dont l'effet de déplacer l'isotherme vers les faibles sous-saturations, plus sensible aux faibles concentrations d'équilibre, est cependant accru, aux fortes concentrations, par la formation de couches condensées ;

- il rend amorphe la surface de la calcite.

VII.4. La plus faible réactivité de la calcite broyée vis-à-vis des molécules de chlorure de n dodécylamine, relativement à celle de la calcite non broyée, confirme sa plus grande réactivité vis-à-vis des molécules d'eau, obtenue à partir des chaleurs d'immersion.

VII.5. L'adsorption de molécules de chlorure de n dodécylamine sur les cristaux non broyés se traduit par un abaissement de l'énergie interfaciale de la calcite qu'un traitement basé sur les travaux de séparation d'une couche bidimensionnelle de l'adsorbat à partir de son cristal tridimensionnel et de dépôt sur un support étranger permet d'exprimer et d'évaluer à 100 ergs/cm^2.

VII.6. La formation de couches condensées sur les germes peut expliquer l'inhibition de toute nucléation par blocage des sites de croissance.

DIRECTIONS FUTURES DE RECHERCHES

A - TRACE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU SUR LA CALCITE NON BROYEE

Les différents auteurs, étudiant l'adsorption de vapeur d'eau sur des poudres de calcite broyée, obtiennent des isothermes qui ne présentent pas de marche et à partir desquelles l'énergie interfaciale peut être calculée d'après l'équation de Gibbs ou par intégration numérique [50] [53]. Cependant, l'utilisation comme adsorbant des poudres de calcite non broyée doit conduire à l'obtention d'isothermes à marches pour lesquelles de tels calculs ne sont pas possibles. Néanmoins, l'abaissement de l'énergie de surface peut être déterminé par un traitement analogue à celui qui est donné dans le chapitre VII pour l'adsorption de chlorhydrates d'alkylamine.

B - MESURE DE LA CHALEUR D'IMMERSION DE LA CALCITE NON BROYEE EN PRESENCE D'ADDITIFS

Elle peut permettre la mesure directe de l'abaissement de l'énergie interfaciale. Il serait intéressant de comparer, ici, les valeurs obtenues de cet abaissement pour des concentrations en chlorure de n dodécylamine égales à celles pour lesquelles l'isotherme d'adsorption du chlorure considéré présente des marches.

C - ETUDE DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE

Une étude de la nucléation et de la croissance de la calcite, en milieu pur et en présence d'additifs (notamment de chlorure de n dodécylamine), constitue la suite logique du présent travail. Il faut s'attendre à ce que la formation de couches condensées de chlorhydrates sur les germes crée une chute de la valeur de la fréquence de germination.

Dans ce but, un appareil de nucléation assez complexe a été réalisé. Il permet de couvrir un large domaine de sursaturation grâce à l'établissement de toute une gamme de pressions partielles d'anhydride

carbonique au-dessus d'une solution saturée de bicarbonate de calcium, dont le seul rôle est de créer une présursaturation. Il permet, par ailleurs, d'établir une sursaturation précise, complémentaire de la précédente, susceptible d'engendrer la nucléation, par l'action d'un choc thermique sur la solution présursaturée. L'appareil d'observation est constitué d'un ultra-microscope à flux.

Cet appareil permet donc :

- l'établissement d'une sursaturation très bien définie sur une grande échelle ;
- la réalisation d'un système non évolutif entre l'établissement de la sursaturation et l'observation ;
- la détermination du nombre de germes formés par unités de temps et de volume par une technique de comptage qui s'avère plus précise que les méthodes de dosage ;
- l'obtention d'une nucléation sans apport d'ion étranger (par opposition à une nucléation réalisée à partir du mélange de deux liquides) indispensable pour l'étude de l'action d'additifs sur la fréquence de germination.

Cet appareil peut servir à une étude de la croissance par la simple adaptation de cellules de croissance et d'observation adéquates.

Il peut, enfin, être utilisé pour des systèmes cristal - solution aqueuse du cristal - gaz, autres que le système calcite - solution de bicarbonate - anhydride carbonique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] KAISHEV R. et MUTAFTSCHIEV B.:Bull. Inst. Chim. Acad. Bulg. Sc. 7, 145, (1959)

[2] WYCKOFF, R.C. : Crystal Structures. Interscience, N.Y., (1966), 11^{th} edition

[3] DE KEYSER, W.L. et DEGUELDRE, L. : Bull. Soc. Chim. Belg. 59, 40, (1950)

[4] KAYE, G.W.C. et LABY, T.H. :Tables of Physical and Chemical constant Longman's Green, N.Y., (1966), 12^{th} edition

[5] JAMIESON, J.C. : J. Geol. 65, 334, (1957)

[6] CLARK, S.P. : Am. Mineral. 42, 564, (1957)

[7] JOHNSTON, J. : J. Am. Soc. 37, 2001, (1915)

[8] KENDALL, J. : Phil. Mag. 23, 958, (1912)

[9] PASCAL, P. : Nouveau traité de chimie minérale Masson Paris (1958)

[10] THUGUTT : Central Bl. Min. U. Geol. 786, (1910)

[11] FRIEDMAN, G.M. : J. Sediment. Petrol. 29, 87, (1959)

[12] POBEGUIN, T. : Chim. Anal. 36, 203, (1954)

[13] CURL, R.L. : Nat. Speleo. Soc. 24, 57, (1962)

[14] DANDURAND, J.L. : C. R. Acad. Sci. 271, 11, 881, (1970)

[15] LOUISFERT, J. et POBEGUIN, T. : C. R. Acad. Sci. 235, 287, (1972)

[16] IKORNIKOVA, N. I.O. : Synthèse hydrothermale de cristaux- Moscou Acad. des Sciences, (1968)

[17] BRISSOT, J. et BELIN, C. : J. of Crystal Growth 8, 213-215, (1971)

[18] GRUZENSKI, P.M. : J. Phys. Chem. Solids G.B. Sup. 1, 365-367, (1967)

[19] WARINSKY, T. et KOUROPATWINSKA, S. : J. Chim. Phys. 14, 328, (1916)

[20] EMSCHWILLER, G. et CHARLOT, G. : Bull. Soc. Chim. Fr.6, 1088, (1939)

[21] FAIVRE, R. : C. R. Acad. Sc. 222, 140, (1946)

[22] WRAY, J.L. et DANIELS, F. : J. of Am. Chem. Soc. 79, 7031, (1957)

[23] ZELLER, E.J. et WRAY, J.L. : Bull. of the Am. Ass. of Petrol. Geol. 40, 1, 140 (1956)

[24] BISCHOFF, J.L. et FYFE, W.S. : Am. J. Sc. 266, 65, (1965)

[25] BISCHOFF, J.L. : Am. J. Sc. 266, 80, (1968)

[26] KITANO, Y. : Bull. Chem. Soc., Japan, 35, 12, 1980, (1962)
[27] ROQUES, H. : Thèse de Doctorat d'Etat Toulouse (1964)
[28] GIROU, A. : Thèse de Doctorat de Spécialité Toulouse (1970)
[29] KITANO, Y., PARK, K., HOOD, D.W. : J. of Geophys. Research 67, 12, 1980, (1962)
[30] SKATULA, W. et HORN, L. :Exp. Tech. Phys. 8, 1, (1960)
[31] MUTAFTSCHIEV, B. : Phys. Stat. Sol. 8, 223, (1965)
[32] KEITH, R.E. et GILMAN, J.J. : Acta Metallurg. U.S.A. 8, 1, (1960)
[33] BASSETT, G.A. : Phil. Mag., 8, 3, 1042, (1958)
[34] YOUNG, T. : Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 95, 65, (1805)
[35] DUPRE, A. : Théorie Mécanique de la chaleur p. 369, Gauthiers-Villars Paris (1869)
[36] HARTMAN, P. : Communication Privée (avril 1973)
[37] GILMAN, J.J. : J. Appl. Phys. 31, 2208, (1960)
[38] GILLIS, P.P. : J. Appl. Phys. 36, 1374, (1965)
[39] GILLIS, P.P. : J. Appl. Phys. 39, 2149, (1968)
[40] WIEDERHORN, S.H., SHORB, A.M., MOSES, R.L. : J. Appl. Phys. 39, 1569, (1968)
[41] PANTIN, H.M. : N. Z. J. Geol. Geophys. 8, 453, (1965)
[42] CHAVE, K.E. et SCHMALZ, R.F. : Geochim. Cosmochim. Acta 30, 1037, (1966)
[43] BANGHAM, D.H. : Trans. Faraday Soc. 33, 805, (1937)
[44] BANGHAM, D.H. et RAZOUK, R.I. : Trans. Faraday Soc. 33, 1459, (1937)
[45] TER MINASSIAN SARAGA, E. : Bull. Soc. Chim. Fr. p. 3347, (1970)
[46] Von ENGELHARDT, W. : Adsorption et Croissance Cristalline C.N.R.S. Nancy (1965)
[47] LOMAN, R. et ZWICKKER, N.P. : Physica 1, 1181, (1934)
[48] WADE, W.H. et HACKERMAN, N. : Contact Angle, Wettability and Adhesion Advances in Chemistry series 43, p. 222, (1964)
[49] WADE, W.H. et HACKERMAN, N. : J. Phys. Chem. 63, 1639, (1959)
[50] HALL, A.C. et HACKERMAN, N. : J. Phys. Chem. 62, 1212, (1958)
[51] HARKINS, W.D. et LIVINGSTONE, H.K. : J. of Chem. Physics, 10, 342, (1942)
[52] BOYD, G.E. et LIVINGSTONE, H.K. : J. of Am. Chem. Soc. 64, 2383, (1942)
[53] GAMMAGE, R.B. et GREGG, S.J. : J. of Colloid and Int. Sc. 38, 118, (1972)
[54] JOLIBOIS, P. et BOUVIER, P. : C.R. Acad. Sc. 172, 1182, (1921)

[55] RICHER, A. et VALLET, P. : Bull. Soc. Chim. Fr. 148, (1953)
[56] SCHOB, Y. : Rev. Mat. Const. Trav. Pub. ed. C n° 411 p. 409-459, Thèse Paris (1950)
[57] HACSPILL, L. : C. R. Acad. Sc., 203, 1261, (1936)
[58] LETOQUART, C., ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. : J. Chim. Phys. 3, 559, (1973)
[59] International Critical Tables (1927)
[60] THORVALSTON, T. BROWN, W.G. PEAKER C.R. : J. Am. Chem. Soc. 52, 910, (1930)
[61] POURBAIX, M. : Bull. Soc. Chim. Belg. n° 1 et 3 (1945)
[62] BIHET, O.L. : Ann. Centre Belge Et. des Eaux, 109, (1945 III)
[63] SCHMITT, C. : Thèse de Doctorat d'Etat Rennes (1955)
[64] KERN, R. et WEISBROOD, A. : Thermodynamique de base pour Minéralogistes, Pétrographes et Géologues Ed. Masson (1964)
[65] LANGELIER, W.F. : J. Am. Wat. W. As. 38, 179, (1946)
[66] MARONNY, G. et VALENSI, G. : 75ème Colloque du C.N.R.S. Electrochimie Paris 187 (1957)
[67] GARRELS, R.M. et CHRIST, C.L. : Equilibre des minéraux et de leur solution - Gauthiers-Villars (1967)
[68] CUTHBERT, F.L. et ROWLAND, R.L. : American Mineralogist 32, 111 (1947)
[69] WHITING, G.S. et TURNER, W.E.S. : J. Soc. Glass. Tech. 14 T, 409 (1930)
[70] ROUQUEROL, J. : J. of Thermal Analysis 1, 281, (1969)
[71] ROUQUEROL, J. : J. of Thermal Analysis 2, 123, (1970)
[72] REIMAN, A.L. : Technique du vide. Dunod Ed. Paris (1956)
[73] SMANI, S. : Thèse de Doctorat d'Etat Nancy (1973)
[74] SUESS, E. : Ph. D. Thesis. Lehigh University Pa (1968)
[75] RALSTON, A.W., HOFFMAN, E.J., HOERR, C.W. et SELBY, W.M. : J. of Am. Chem. Soc. 63, n° 4, 1598, (1941)
[76] DEGOUL, P. : Thèse de Doctorat d'Etat (2ème thèse) Nancy (1973)
[77] CASES, J.M. : Thèse de Doctorat d'Etat Nancy (1967)
[78] RALSTON, A.W. et HOERR, C.W. : J. of Am. Chem. Soc. 64, 772, (1942)
[79] CASES, J.M. et MUTAFTSCHIEV, B. : Surf. Sci. 8, 106, (1967)
[80] PREDALI, J.J. : Thèse de Doctorat d'Etat Nancy (1971)
[81] DEGOUL, P. : Thèse de Doctorat d'Etat (1ère thèse) Nancy (1973)
[82] THOMY, A. : Thèse de Doctorat d'Etat Nancy (1968)
[83] LHARER, Y. : Thèse de Doctorat d'Etat Orsay (1970)

[84] FRUMKIN, A.N. : Z. Phys. Chem. 116, 503, p. 466, (1925)

[85] HILL, T.L. : J. Chem. Phys. 14, 263 et 441, (1946)

[86] FOWLER, R.H. et GUGGENHEIM, E.A. : Statistical thermodynamics Cambridge, University Press, (1960)

[87] MUTAFTSCHIEV, B. : Adsorption et croissance cristalline C.N.R.S. Nancy (1965)

[88] PREDALI, J.J. et CASES, J.M. : 10th Int. Process Congress London (1973)

[89] MUTAFTSCHIEV, B. : Communication privée (Déc. 1974).

TABLE DES FIGURES ET CLICHES

Page

Fig. II.1. : Structure de la calcite. Maille élémentaire verticale. Rhomboèdre de clivage horizontal 6

Fig. II.2. : Structure de la calcite. Rhomboèdre de clivage 6

Fig. II.3. : Schéma de l'appareil de synthèse de gros cristaux de calcite suivant la méthode de GRUZENSKI 14

Fig. II.4. : Schéma de l'appareil de synthèse de petits cristaux de calcite suivant la méthode de GRUZENSKI 19

Fig. II.5. : Evaporateur de platine et de carbone 24

Fig. II.6. : Evaporateur d'or et de carbone 28

Fig. II.7. : Schéma du déplacement d'une ligne de glissement par n gradins sur la figure de décoration 30

Fig. II.8. : Déplacement d'une ligne de glissement par un gradin monoatomique 31

Fig. III.1. : Angle de contact d'une goutte liquide sur un solide 36

Fig. III.2. : Schéma du processus de clivage d'un cristal 37

Fig. IV.1. : Schéma de l'appareil de traitement des poudres 57

Fig. IV.2. : Schéma de l'ampoule d'immersion et de la cellule d'un microcalorimètre TIAN-CALVET 59

Fig. IV.3. : Schéma du récipient calorimétrique d'un microcalorimètre TIAN-CALVET 59

Fig. IV.4. : Schéma du thermostat d'un microcalorimètre TIAN-CALVET 61

Fig. IV.5. : Schéma de principe du montage d'étalonnage pour la mesure des chaleurs d'immersion 63

Fig. IV.6. : Effet thermique mesuré en fonction du volume, lors d'expériences à blanc 64

Fig. IV.7. : Influence de la température et du temps de dégazage sur la chaleur d'immersion de la calcite broyée, non prétraitée 67

Fig. IV.8. : Influence d'un traitement à l'anhydride carbonique humidifié, suivi d'un traitement à l'anhydride carbonique sec, sur la chaleur d'immersion 69

Fig. IV.9. : Influence de différents traitements à l'anhydride carbonique sec sur la chaleur d'immersion de la calcite broyée 70

Fig. IV.10. : Influence de la température de dégazage sur la chaleur d'immersion de la calcite broyée, différemment prétraitée 72

Fig. IV.11. : Influence de la température de dégazage sur la chaleur d'immersion de la calcite broyée et recarbonatée 73

Fig. IV.12. : Influence de la température de dégazage sur la chaleur d'immersion de la calcite non broyée 76

Fig. V.1. : Schéma de la cellule de mesure du p_H 88

Fig. V.2. : Influence de la température de dégazage de la calcite broyée, prétraitée ou non, sur le p_H de sa solution saturée 92

Fig. V.3. : Influence de la température de dégazage de la calcite non broyée, prétraitée ou non, sur le p_H de sa solution saturée 94

Fig. V.4. : Valeur calculée du p_H en fonction de la concentration en chaux Δ dans la solution 102

Fig. V.5. : Valeur calculée du p_H en fonction du degré de recouvrement de la calcite par la chaux 102

Fig. VI.1. : Schéma de principe d'un appareil d'analyse thermique à vitesse de décomposition constante 107

Fig. VI.2. : Pression de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique en fonction de l'intensité du courant de jauge PIRANI 108

Fig. VI.3. : Température et pression de vapeur de l'échantillon, au cours des étalonnages, en fonction du temps 114

Fig. VI.4. : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+, en fonction du temps, dans l'étalonnage 1 116

Fig. VI.5. : Rapport des hauteurs des pics des ions CO_2^+ et H^+, en fonction du temps, dans l'étalonnage 1 116

Fig. VI.6. : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+, en fonction du temps, dans l'étalonnage 2 117

Fig. VI.7. : Rapport des hauteurs des pics des ions CO_2^+ et H^+, en fonction du temps, dans l'étalonnage 2 117

Fig. VI.8. : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+, en fonction du temps, dans l'étalonnage 3 117

Fig. VI.9. : Rapport des hauteurs des pics des ions CO_2^+ et H^+, en fonction du temps, dans l'étalonnage 3 117

Fig. VI.10. : Température et pression de vapeur d'un échantillon de calcite broyée, préalablement dégazée, en fonction du temps 119

Fig. VI.11. : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+ et rapports de ces hauteurs, en fonction du temps, pour un échantillon de calcite broyée,préalablement dégazée 119

Fig. VI.12. : Température et pression de vapeur d'un échantillon de calcite broyée, non dégazée, en fonction du temps 120

Fig. VI.13. : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+ et rapport de ces hauteurs, en fonction du temps, pour un échantillon de calcite broyée, non dégazée 120

Fig. VI.14. : Température et pression de vapeur d'un échantillon de calcite broyée, traitée thermiquement, puis à l'anhydride carbonique,et dégazée, en fonction du temps 122

Fig. VI.15. : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+ et rapport de ces hauteurs, en fonction du temps, pour un échantillon de calcite broyée, traitée thermiquement, puis à l'anhydride carbonique,et dégazée 122

Fig. VI.16. : Température et pression de vapeur d'un échantillon de calcite non broyée, préalablement dégazée, en fonction du temps 125

Fig. VI.17. : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+ et rapport de ces hauteurs, en fonction du temps, pour un échantillon de calcite non broyée, préalablement dégazée 125

Fig. VI.18. : Température et pression de vapeur d'un échantillon de calcite non broyée, traitée thermiquement, puis à l'anhydride carbonique,et dégazée, en fonction du temps 127

Fig. VI.19. : Hauteur des pics des ions CO_2^+ et H^+ et rapport de ces hauteurs, en fonction du temps, d'un échantillon de calcite non broyée, traitée thermiquement, puis à l'anhydride carbonique,et dégazée 127

Fig. VII.1. : Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse 134

Fig. VII.2. : Droites d'étalonnage 140

Fig. VII.3. : Cinétique d'adsorption du chlorure de n dodécylamine sur la calcite d'après SMANI [73] 142

Fig. VII.4. : Isotherme d'adsorption du chlorure de n dodécylamine sur la calcite broyée 143
Fig. VII.5. : Isotherme d'adsorption du chlorure de n dodécylamine sur une calcite naturelle broyée d'après SMANI [73] 144
Fig. VII.6. : Isotherme d'adsorption du chlorure de n dodécylamine sur la calcite non broyée 146
Fig. VII.7. : Isotherme d'adsorption du chlorure de n dodécylamine en fonction de la sursaturation 162
Fig. VII.8. : Fonction de distribution des sites sur la calcite en considérant l'isotherme relative à la calcite broyée comme une courbe continue 163
Fig. VII.9. : Fonction de distribution des sites sur la calcite en considérant l'isotherme relative à la calcite broyée comme une courbe présentant des paliers 163
Fig. VII.10.: Détermination de l'énergie de surface par la méthode de BORN et STERN 165
Fig. VII.11.: Détermination de l'énergie de surface par destruction et reconstitution d'un cristal plan par plan 166
Fig. VII.12.: Détermination de l'énergie interfaciale par évaporation et condensation, sur un support, du cristal de l'adsorbat 168

Cliché 1 : Cristaux de calcite ayant poussé sur les parois du bécher 17
Cliché 2 : Cristaux de calcite ayant poussé au fond du bécher 17
Cliché 3 : Cristaux de calcite ayant poussé à l'interface liquide-vapeur 17
Clichés 4 et 5 : Extinction d'un faisceau de lumière polarisée par un monocristal 18
Cliché 6 : Cristaux de calcite après broyage 18
Clichés 7, 8, 9, 10, 11 : Cristaux de calcite non broyée 21-22
Cliché 12 : Diagramme Debye-Scherrer de la calcite 23
Cliché 13 : Traces d'aragonite dans le cliché de poudre de la calcite 23
Clichés 14, 15, 16 : Répliques platine - carbone de faces d'équilibre de la calcite 26
Clichés 17, 18, 19 : Répliques platine - carbone de faces voisines de faces d'équilibre de la calcite 27
Clichés 20, 21, 22 : Décorations à l'or de faces de clivage de calcite naturelle, portées à 250°C 29

Nom : GOUJON G. Gilles

Nature de la Thèse : Doctorat ès-Sciences Physiques

Vu et Permis d'imprimer

Le Président de l'Université
d'Aix-Marseille III
Pour le Président et par ordre,
Le Vice-Président,

M. DUSSARDIER

Marseille, le Mars 1975